

**Interkalationsverbindungen von NbSe₂ und SnSe₂:
Modellsysteme für niederdimensionale Supraleiter**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg
vorgelegt von

Michael Herzinger

Mai 2013

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Scherer
Universität Augsburg

Zweitgutachter: Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda
Universität Augsburg

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2013

„Ohne Spekulation gibt es keine neue Beobachtung.“ (Charles Darwin)

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielsetzung	8
2	Interkalationsverbindungen von Zinndiselenid und Cobaltocen	10
2.1	Synthese von Zinndiselenid und Interkalation mit Cobaltocen.....	12
2.1.1	Synthese von SnSe_2 mittels chemischen Transports	12
2.1.2	Charakterisierung der Wirtsgitter	15
2.1.2.1	Polytypie des Wirtsgitters	15
2.1.2.2	Röntgenbeugungsstudie an 2H-SnSe_2	19
2.1.2.3	Röntgenbeugungsstudie an 18R-SnSe_2	22
2.1.3	Interkalation mit dem Donor-Molekül Cobaltocen.....	25
2.1.3.1	Allgemeines zur Interkalation	26
2.1.3.2	Das Gastmolekül Cobaltocen	28
2.1.3.3	Praktische Durchführung der Interkalation	32
2.1.3.4	Staging Modelle.....	34
2.1.3.5	Pulver-Diffraktionsstudien an $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	35
2.1.3.6	Einkristall-Diffraktionsstudien an $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	41
2.1.3.7	Kinetische Studien zum Interkalationsverhalten.....	43
2.2	Widerstandverhalten von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bei hohen Temperaturen	48
2.3	Supraleitende Eigenschaften von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	54
2.3.1	Grundlagen der Supraleitung.....	54
2.3.1.1	Der Meissner-Effekt	55
2.3.1.2	Supraleitung 1. und 2. Art.....	56
2.3.1.3	Beschreibung von B_{c1} in Schichtsupraleitern	58
2.3.1.4	Beschreibung von B_{c2} in Schichtsupraleitern	59
2.3.1.5	Anisotropie und effektive Dimensionalität.....	60
2.3.2	Allgemeine supraleitende Eigenschaften und die Bestimmung der kritischen Temperatur T_c	64
2.3.3	Das untere kritische Feld B_{c1} in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	70
2.3.4	Das obere kritische Feld B_{c2} in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	79
2.3.5	Das Anisotropieverhalten von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	82
2.4	Magnetische Eigenschaften von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	89
2.5	Phasendiagramm von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	102
2.6	Wohllleben Effekt	105

2.6.1	Allgemeines zum Wohllieben Effekt	105
2.6.2	Wohllieben Effekt in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$?	108
2.6.3	Diskussion zum PME	116
2.7	Zusammenfassung und Diskussion	118
3	Das Hybridmaterial $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	122
3.1	Aktueller Stand der Forschung.....	122
3.2	Synthese mittels chemischen Transports.....	123
3.3	Charakterisierung des Wirtsgitters.....	125
3.3.1	Die Polytypie im Wirtsgitter	125
3.3.2	Röntgenbeugungsstudie an 2H-NbSe ₂	125
3.4	Interkalationsstudien von NbSe ₂	128
3.5	Hochtemperatureigenschaften von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$	131
3.6	Supraleitende Eigenschaften von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$	135
3.6.1	DC-Suszeptibilitätsmessungen bei tiefen Temperaturen.....	135
3.6.2	Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen	142
3.6.3	Der spezifische Widerstand bei tiefen Temperaturen und der Peak-Effekt in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$	145
3.6.4	AC-Suszeptibilitätsmessungen bei tiefen Temperaturen und der Peak- Effekt in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$	153
3.6.4.1	Grundlagen	154
3.6.4.2	Anomalie in $\chi(T)$ und Hinweise auf einen Peak-Effekt.....	159
3.6.5	Das Phasendiagramm von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$	167
3.7	Diskussion und Zusammenfassung zu $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$	177
4	Experimenteller Teil	179
4.1	Synthese und Interkalation der Wirtsgitter.....	179
4.1.1	Synthese von SnSe ₂	179
4.1.1.1	Röntgenstrukturanalyse von 18R-SnSe ₂	181
4.1.1.2	Röntgenstrukturanalyse von 2H-SnSe ₂	184
4.1.1.3	Rietveld-Verfeinerung von 2H-SnSe ₂	187
4.1.2	Synthese von Cobaltocen.....	188
4.1.3	Interkalation von SnSe ₂ mit Cobaltocen	191
4.1.3.1	Einkristalldiffraktionsstudie an 2H-SnSe ₂ {CoCp ₂ } _x	191
4.1.4	Synthese und Interkalation von NbSe ₂ mit CoCp ₂	192
4.1.4.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2H-NbSe ₂	192
4.1.4.2	Rietveld-Verfeinerung von 2H-NbSe ₂	196

4.2	SQUID Magnetometer	198
4.2.1	SQUID-Magnetometer MPMS-7 von QUANTUM DESIGN.....	198
4.2.2	SQUID-Magnetometer in einer stationären Betriebsweise.....	200
4.2.3	SQUID-Magnetometer MPMS S-VSM von QUANTUM DESIGN.....	203
4.2.4	TinyBee-Option für das SQUID-Magnetometer MPMS 7.....	203
4.2.5	Probenpräparation für die SQUID-Magnetometrie	214
4.2.6	Bestimmung des unteren kritischen Feldes B_{c1}	215
4.2.7	Die Auswirkungen des Entmagnetisierungsfaktors.....	216
4.3	Widerstandsmessungen mittels PPMS von QUANTUM DESIGN.....	219
4.4	Spezifische Wärme mittels PPMS von QUANTUM DESIGN	221
4.5	REM-EDX.....	221
4.6	ICP-OES und CHNS-Analytik	221
5	Zusammenfassung	223
6	Anhang	227
6.1	Übersicht der Syntheseparameter von SnSe_2	227
6.2	Übersicht der Interkalationsparameter von 18R-SnSe_2 mit CoCp_2	228
6.3	Übersicht der Interkalationsparameter von 2H-SnSe_2 mit CoCp_2	229
6.4	Übersicht der unteren kritischen Felder B_{c1} , der Londonschen Eindringtiefen λ_L und der Sättigungsmagnetisierung M_S von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	230
6.5	Übersicht der oberen kritischen Felder B_{c2} von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	232
6.6	Übersicht der Syntheseparameter von NbSe_2	233
6.7	Übersicht der Interkalationsparameter von 2H-NbSe_2 mit CoCp_2	233
7	Verwendete Abkürzungen.....	234
8	Literaturverzeichnis.....	236
	Danksagung	256
	Curriculum Vitae.....	258

1 Motivation und Zielsetzung

Die Supraleitung ist auch nach mehr als 100 Jahren intensiver Forschung ein vielseitiges und spannendes Phänomen der Festkörperphysik, das noch immer nicht vollständig verstanden und aufgeklärt ist. Nach der Entdeckung der Supraleitung an Quecksilber durch Heike Kamerlingh Onnes 1911 standen besonders Metalle wie Niob und dessen Metalllegierungen wie Nb_3Sn ($T_c \approx 18 \text{ K}$) oder Nb_3Ge ($T_c \approx 22,3 \text{ K}$) im Fokus der Forschung an supraleitenden Materialien [1; 2; 3; 4]. Lange Zeit sah es danach aus, als würden Metalle und Metalllegierungen die einzige Stoffklasse mit supraleitenden Eigenschaften bleiben. Erst mit der Entdeckung der C_8A -Verbindungen ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) im Jahr 1965 durch Hannay *et al.* (T_c zwischen 0,02 und 0,55 K) fand man eine neue supraleitende Stoffklasse – die der schichtförmig aufgebauten Graphit-Interkalationsverbindungen [5]. Diese Stoffklasse hat in der Regel stark anisotrope physikalische Eigenschaften, z.B. im elektrischen Widerstandsverhalten. So ist die Leitfähigkeit in den Schichten von KC_8 mit der eines Metalls vergleichbar, während sie senkrecht zu den Schichten halbleitenden oder isolierenden Charakter aufweisen kann [6; 7]. Die derzeit höchste Sprungtemperatur interkalierter Graphitmaterialien besitzt CaC_6 mit einem T_c von ca. 11,5 K [8]. Eine weitere supraleitende Stoffklasse sind die Fullerene, die meist isotrope Supraleitung mit Sprungtemperaturen von $T_c \geq 31 \text{ K}$ für A_3C_{60} ($\text{A} = \text{Alkalimetall}$) zeigen [9]. Das Verfahren der Interkalation wurde durch Gamble *et al.* auch auf organische Moleküle wie Pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) übertragen, das in das schichtförmig aufgebaute Dichalkogenid Tantaldisulfid (TaS_2) interkaliert wurde und zu einem Anstieg der Sprungtemperatur von $T_c = 0,8 \text{ K}$ (TaS_2) auf $T_c = 3,5 \text{ K}$ ($\text{TaS}_2\{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}_{0,5}$) führte [10]. Mit diesem Verfahren gelang es bei zahlreichen weiteren Dichalkogeniden, die supraleitende Sprungtemperatur mittels Interkalation zu verändern. Aufgrund des schichtförmigen Aufbaus sind die supraleitenden Eigenschaften dieser Verbindungsklasse generell stark anisotrop ausgeprägt. In einigen Fällen können die supraleitenden Schichten als nahezu vollständig voneinander entkoppelte 2D-Schichten behandelt werden [11]. Eine weitere Stoffklasse mit stark anisotropen supraleitenden Eigenschaften stellen die in den achtziger Jahren entdeckten organischen Supraleiter dar [12; 13]. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass keines der beinhaltenden Elemente unter Normalbedingungen supraleitende Eigenschaften aufweist. Nur in der Kombination der Elemente zu einer gemeinsamen chemischen Verbindung beobachtet man das Auftreten von Supraleitung bei einer Sprungtemperatur T_c unter Normbedingungen von ca. 12,5 K im

Fall von κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl (ET = BEDT-TTF = Bisethylendithiolo-tetrathiofulvalen) [14]. Einen wesentlichen Fortschritt in der Erhöhung der Sprungtemperatur konnten Bednorz und Müller 1986 verzeichnen. Mit der von ihnen entdeckten Stoffklasse der Cuprat-Supraleiter (La-Ba-Cu-O) konnte zunächst die Sprungtemperatur auf $T_c \approx 30$ K erhöht werden [15]. Bereits ein Jahr später entdeckte Wu *et al.* den wahrscheinlich bekanntesten Supraleiter YBa₂Cu₃O_{7- δ} (auch als YBCO bezeichnet) mit einem T_c von ≈ 93 K [16]. Dies war der erste Supraleiter, dessen T_c über der Siedetemperatur von flüssigem N₂ liegt. Weitere Cuprate folgten und erreichen Sprungtemperaturen von $T_c \geq 133$ K (Hg_{0,8}Tl_{0,2}Ba₂Ca₂Cu₃O₈) [17; 18; 19]. Auch die Stoffklasse der Cuprate zeichnet ein 2D-Charakter der (CuO₂)_n-Ebenen aus, welche wesentlich für die Supraleitung verantwortlich sind. Eher zufällig wurde 2001 an der schon lange bekannten Substanz Magnesiumdiborid (MgB₂) Supraleitung bei einer Sprungtemperatur von $T_c = 39$ K entdeckt [20]. Die von Hosono *et al.* entdeckten Oxypnictide weisen eine Sprungtemperatur bis zu $T_c \approx 55$ K auf und sind stark verwandt mit den Eisenpnictiden, die eine weitere Stoffklasse der supraleitenden Materialien darstellen [21; 22]. Die meisten der vorgestellten supraleitenden Materialien verbindet das Vorliegen eines strukturellen 2D-Charakters und die Präsenz elektronisch-aktiver Schichten mit separierenden Ionen oder Molekülen auf den Zwischengitterplätzen, die als Ladungsreservoir dienen können [23]. Um makroskopische Stoffeigenschaften und Mechanismen besser zu verstehen, müssen die auftretenden anisotropen Eigenschaften wie die Supraleitung auf mikroskopischer Ebene erklärt und die dazu nötigen Kontrollparameter bestimmt werden. Dazu ist es nötig, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Schichtsysteme systematisch im Detail untersucht werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Niob- und Zinndiselenide eignen sich für systematische Untersuchungen besonders gut, da mittels Interkalation mit dem Donor-Molekül Cobaltocen (CoCp₂) sowohl Struktur-, als auch elektronische Zustände kontrolliert beeinflusst werden können. Dabei treten eher ungewöhnliche physikalische Eigenschaften wie der supraleitende Peak-Effekt oder eine Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus auf. Vorangegangene Studien postulieren zunächst das Auftreten eines paramagnetischen Meissner Effekts (PME) im Hybridmaterial SnSe₂{CoCp₂}_x, der in dieser Arbeit durch systematische Untersuchungen experimentell bestätigt werden sollte [24]. Für diese Studien wurde eine neue Messoption für ein kommerzielles SQUID-Magnetometer entwickelt und verwendet, die speziell für kleine Magnetfelder $B < 20$ mT ausgelegt wurde und dadurch neue experimentelle Möglichkeiten bietet [25; 26].

2 Interkalationsverbindungen von Zinndiselenid und Cobaltocen

Zinndiselenid wird der Stoffklasse der Metaldichalkogenide mit der allgemeinen Summenformel MX_2 ($M = \text{Ta, Nb oder Sn}$; $X = \text{S oder Se}$) zugeordnet. Durch den schichtförmigen Aufbau von MX_2 -Verbindungen leiten sich stark anisotrope physikalische Eigenschaften ab, die zu einem quasi 2-dimensionalen Charakter führen. Dies schlägt sich besonders in den elektronischen Eigenschaften wie im Widerstandsverhalten oder in ausgeprägten anisotropen supraleitenden Eigenschaften nieder. Das gleichzeitige Auftreten intrinsischer Supraleitung bei simultaner Ausbildung einer Ladungsdichtewelle sorgten für große Aufmerksamkeit [27; 28]. Zahlreiche Studien bezüglich optischer und spektroskopischer Eigenschaften von SnSe_2 wurden durchgeführt [29; 30; 31; 32; 33]. Insbesondere IR-, Raman- und Mössbauer-Spektroskopie, aber auch STM- und XPS-Studien standen im Vordergrund [34; 35; 36; 37; 38; 39; 40; 41; 42]. Darüber hinaus wurde die spezifische Wärme, der Seebeck-Effekt, die Wärmekapazität und die elektronische Struktur des Wirtsgitters SnSe_2 untersucht [43; 44; 45; 46; 47; 48]. Durch Interkalation von Gastmolekülen lassen sich die elektronischen Eigenschaften der Wirtsgitter gezielt beeinflussen [10; 49]. Die Arbeitsgruppe um O'Hare und Formstone zeigte, dass aus halbleitendem SnSe_2 durch Interkalation mit dem Elektronen-Donor CoCp_2 (Cobaltocen; $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Co}$) das metallisch leitende und bei tiefen Temperaturen ($T < 8,3 \text{ K}$) supraleitende $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ entsteht [50]. Weitere Charakterisierungen der supraleitenden Eigenschaften folgten [51] und wurden durch eine Destabilisierung des Valenzbandes von SnSe_2 durch den Elektronentransfer vom Cobaltocen begründet [52]. Bandstrukturechnungen für das Hybridmaterial $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ wurden durch Ibarz *et al.* durchgeführt [53]. Durch den schichtförmigen Aufbau des Hybridmaterials $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ spielen gerade strukturelle Eigenschaften eine wesentliche Rolle. Mit Röntgen-, Neutronen- und NMR-Studien konnte die komplizierte Struktur dieser Schichtverbindung nicht vollständig aufgeklärt werden [54; 55; 56; 57]. Zwei Dissertationen an der Universität Augsburg, die sich mit Strukturuntersuchungen des Hybridmaterials befassen [58] und den sehr selten experimentell nachweisbaren paramagnetischen Meissner Effekt in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ durch Suszeptibilitätsmessungen fanden [24], stellen den Ausgangspunkt dieses Kapitels dar. Neben weiteren strukturellen Röntgenuntersuchungen sollen besonders die magnetischen und supraleitenden Eigenschaften mittels SQUID-

Magnetometer und elektrischen Transportmessungen systematisch in Abhängigkeit des interkalierten CoCp₂-Gehalts untersucht werden. Darüber hinaus wird der zeitliche Interkalationsverlauf betrachtet.

2.1 Synthese von Zinndiselenid und Interkalation mit Cobaltocen

2.1.1 Synthese von SnSe_2 mittels chemischen Transports

Für die Darstellung von einkristallinen Verbindungen gibt es verschiedene Methoden in der Chemie [59; 60]. Ionische Substanzen lassen sich meist durch Rekristallisation oder Auskristallisation aus einem Lösemittel in eine hochreine Form überführen. Für thermisch unempfindliche Stoffe eignet sich auch die Sublimation zur Gewinnung von einkristallinem Material [61]. Häufig kommt für größere Mengen an Einkristallen die Bridgman-Methode zur Anwendung [62; 63]. Für dünne Schichten verwendet man meist das Verfahren der Laserablation bzw. der Epitaxie [64]. Im Fall von SnSe_2 wurde die Methode des chemischen Transports (aus dem engl. **C**hemical **V**apor **T**ransport, CVT) im Rahmen dieser Arbeit angewandt. Darunter versteht man eine Gasphasenreaktion eines Feststoffes in Gegenwart eines gasförmigen Reaktionspartners (Transportmittel; hier Iod) und Abscheidung des Reaktionsproduktes an einer anderen Stelle des Reaktionsgefäßes. Der Ort der Ausgangssubstanzen wird dabei als Quelle bezeichnet, der Ort der Endprodukte wird als Senke bezeichnet. Dieses Verfahren ist in der Einkristallzucht weit verbreitet [65; 66] und kann auch zur Reinigung von verschiedenen Metallen wie Nickel (Mond-Langer-Verfahren, [67]) oder Ti, Zr, Hf oder Th nach dem Van-Arkel-de-Boer-Verfahren eingesetzt werden [68; 69; 70]. In der Regel erfolgt der Transport in einem geschlossen System (Ampulle etc.). Als treibende Kraft fungieren die unterschiedlichen thermodynamischen Gegebenheiten an Quelle und Senke. Die Gleichgewichtsreaktion hat eine Temperaturabhängigkeit, weshalb auch die Transportrichtung von der Reaktionsenthalpie ΔH abhängig ist und nach dem kleinsten Zwang erfolgt. Bei einer exothermen Reaktion scheidet sich das Produkt auf der heißeren Zone des Temperaturgefälles ab, bei einer endothermen Reaktion findet der Transport auf die kältere Seite des Temperaturgradienten statt. In Abbildung 1 ist der Gasphasentransport für den Fall von SnSe_2 gezeigt. Dabei wurden die Elemente Zinn und Selen auf der heißeren Seite (T_1) der Quarz-Ampulle platziert. Zunächst entsteht durch Flux-Synthese polykristallines Material von SnSe_2 . Anschließend wird das polykristalline Material mit dem Transportmittel zur kälteren Seite (T_2) transportiert. Zahlreiche Abwandlungen der ersten Syntheseroute von Nitsche *et al.* [71; 72] sind in der Literatur bekannt [73; 74; 30; 32; 75].

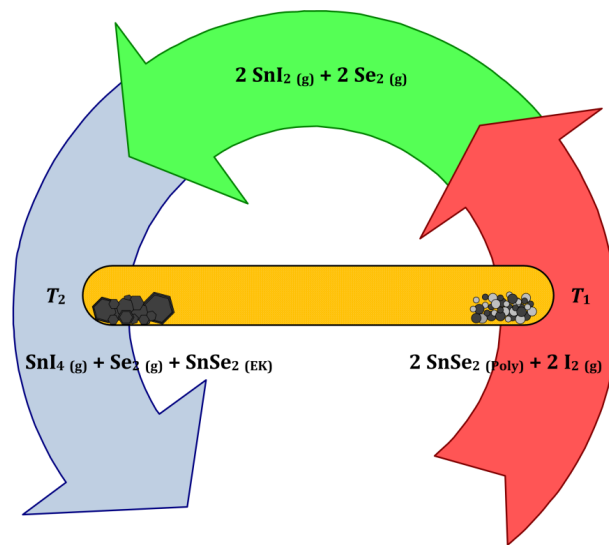
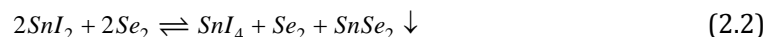


Abbildung 1. Schematische Darstellung des chemischen Transports von SnSe₂. Rot – die Verflüchtigung an der Quellenseite; grün – die Transportrichtung der Gasphase und blau – die Abscheidungsreaktion (Rückreaktion) auf der kälteren Seite des Transportgefäßes [76].

Die Umsetzung (Verflüchtigung) in die Gasphase lässt sich mit



beschreiben, während man die Abscheidung in der Senke mit



abbilden kann. Die Gesamtreaktion ist von vielen unterschiedlichen Parametern wie Transportmittel, Volumen, Form und Oberfläche des Transportbehälters, Temperatur, Temperaturgradient, Einwaage, Stöchiometrie, Volumen, Reaktionszeit usw. abhängig. Für die Synthese phasenreiner Einkristalle müssen diese Parameter optimiert werden. Andernfalls können Mischphasen zwischen verschiedenen polytypen Strukturen (siehe dazu Kapitel 2.1.2) entstehen. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Syntheseparameter ist Kapitel 4.1.1 zu entnehmen.

Bei der Synthese von SnSe₂ entstanden schwarz glänzende Kristalle, die meist stark ineinander verwachsen waren. In etwa 80 % der durchgeführten Reaktionen entstanden sehr kleine Kristalle auf der Edukt-Seite (sie wurden nicht transportiert) mit einer maximalen Kantenlänge von 2 mm. In etwa 20 % der durchgeführten Reaktionsansätze

wurde das Material auf die Produkt-Seite transportiert und es entstanden deutlich größere Kristalle (siehe dazu Abbildung 2) mit bis zu 15 mm Kantenlänge. Aufgrund ihrer Größe eigneten sich diese besonders für die physikalischen Messungen Widerstand, Suszeptibilität und Thermokraft. Das feinkristalline Material hingegen kam besonders für Röntgendiffraktionsstudien zum Einsatz, da die Kristalle nicht weiter zerkleinert (zugeschnitten) werden mussten und damit keine Beschädigungen an dem weichen Material verursacht wurde.

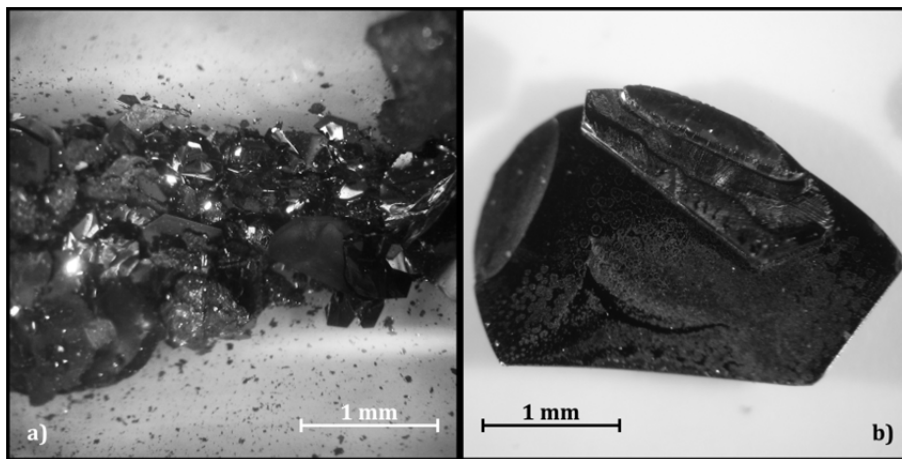


Abbildung 2. Aufnahme durch ein Lichtmikroskop von 2H-SnSe₂ (MH1005). Bild a) zeigt die Edukt-Seite und b) die Produkt-Seite.

Alle Ansätze wurden mittels ICP-OES auf ihren Sn- und Se-Gehalt untersucht und ihre Stöchiometrie bestimmt. Mittels Pulverdiffraktionsstudien (siehe dazu das folgende Kapitel 2.1.2) wurde das Produkt auf seine Phasenreinheit hin untersucht. In etwa 80 % der durchgeführten Reaktionen entstanden mit der in Tabelle 1 dargestellten Parametern phasenreine Produkte.

Poly- typ	Einwaage Sn:Se (mmol)	Einwaage I ₂ (mg/cm ³)	Druck in der Ampulle	Ampullen- länge (cm)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Reaktions- zeit
2H	3:6	5	Normaldruck	20	560	500	5 Tage
18R	3:6	5	Vakuum	15-20	650	600	21 Tage

Tabelle 1. Optimierte Syntheseparameter für SnSe₂

Eine Übersicht der ICP-Ergebnisse ist den Tabellen im Anhang zu entnehmen. Der schichtförmige Charakter der hergestellten Wirtsgitter ist besonders gut mittels REM zu erkennen. In Abbildung 3 sind entsprechende Aufnahmen eines $2H\text{-SnSe}_2$ -Kristalls zu sehen. Die durch ein REM-Bild dargestellten Schichten im Insert von Abbildung 3 zeigen jedoch keine SnSe_2 -Einzelschicht von $2H\text{-SnSe}_2$. Wenn man den geringsten sichtbaren Abstand der Schichten auf $d \approx 0,1 \mu\text{m}$ aus dem Maßstab der REM-Aufnahme abschätzt, ergibt dies bei $2H\text{-SnSe}_2$ mit einer Zellkonstante von $c \approx 6,13 \text{ \AA}$ (siehe dazu Kapitel 2.1.2.2) ca. 160 Schichten. Weitere Vergrößerungen waren aufgrund der mangelnden Leitfähigkeit von SnSe_2 mit einem REM nicht möglich.

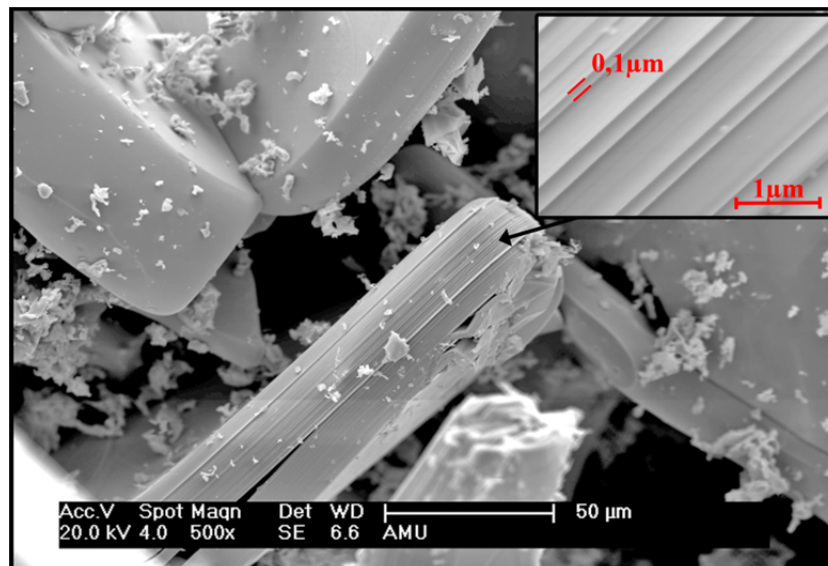


Abbildung 3. REM-Aufnahme von SnSe_2 (MH2002). Im Insert ist eine vergrößerte Darstellung der Schichten und ihrer Abstände gezeigt.

2.1.2 Charakterisierung der Wirtsgitter

2.1.2.1 Polytypie des Wirtsgitters

Übergangsmetallchalkogenide kommen häufig in schichtförmigen Strukturen in verschiedensten Modifikationen vor. Dabei treten innerhalb einer Se-Sn-Se-Schicht stark kovalente Bindungen auf, während zwischen den Schichten schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen vorherrschen [77]. Die Bindungs-Kräfte in den Schichten sind etwa

zwei Größenordnungen stärker als zwischen den Schichten [78]. Aus diesem Grund zeigen Übergangsmetalldichalkogenide ein ausgeprägtes anisotropes Verhalten bezüglich zahlreicher physikalischer Eigenschaften, wie z.B. im Widerstandsverhalten.

In der Regel besetzen Metallatome der fünften und sechsten Hauptgruppe in Schichtstrukturen (z.B. Metalldisulfide, -selenide oder -telluride) trigonal-antiprismatisch (oktaedrisch) oder trigonal-prismatisch Lücken. Als Projektionsebene für graphische Darstellungen wird häufig für trigonal, rhomboedrische und hexagonale Elementarzellen die hexagonale 110-Fläche (im hexagonalen Gitter als $hkil$ mit $i = -h-k$ dargestellt, ergibt die 11-20-Fläche) verwendet (Ebene schneidet in $x = a$ und $y = b$ und verläuft parallel entlang der c -Achse) [68]. Als Beispiel soll der CdI_2 -Strukturtyp in Abbildung 4 betrachtet werden. Iod-Ionen bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung aus, in deren Oktaederlücken jede zweite Lücke durch Cadmium besetzt ist (trigonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $P-3m1$).

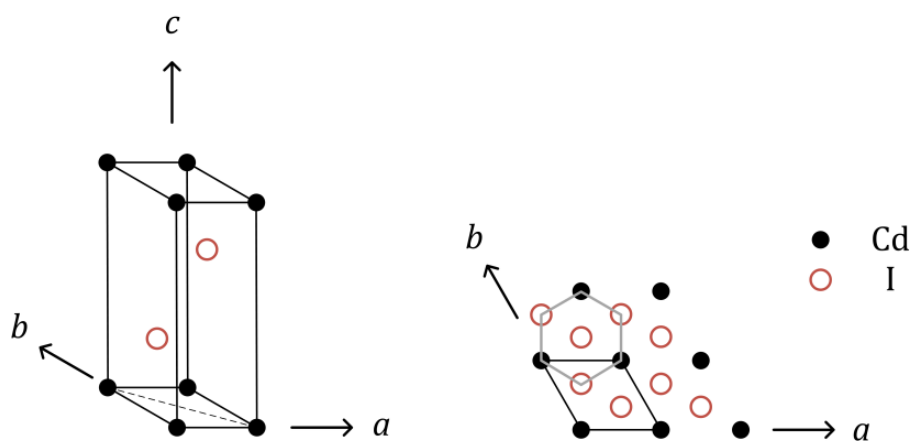


Abbildung 4. CdI_2 -Strukturtyp. Die Position der Iod-Atome liegt bei $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z_1$ bzw. $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_2$ der Elementarzelle.

In Abbildung 5 ist die Projektion auf die 110-Ebene dargestellt. Dabei steht A für ein Atom in (0,0), B in $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$ und C in $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ im Bezug auf die hexagonale ab-Ebene.

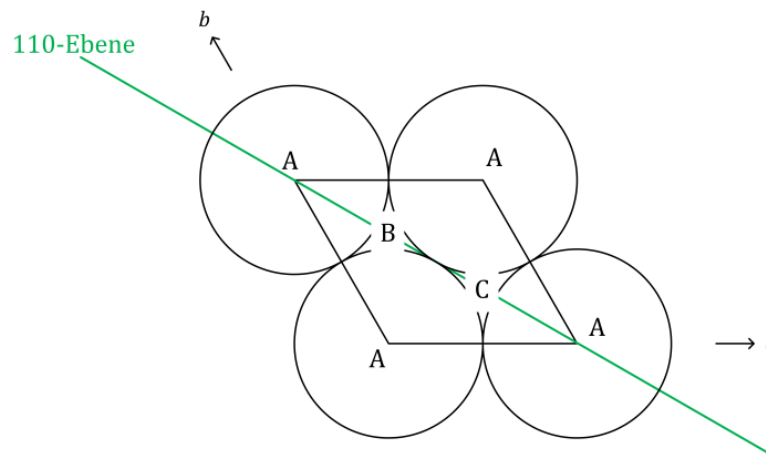


Abbildung 5. Hexagonale 110-Ebene der CdI_2 -Struktur.

Bei der Bezeichnung der Schichtabfolge werden für die Positionen der Anionen Großbuchstaben, für die Lagen der Kationen Kleinbuchstaben verwendet [68]. Um das Anion (in diesem Fall Selen) in die $(0, 0, 0)$ -Position zu bringen, muss die Einheitszelle um den Vektor $(-1/3, -2/3, z)$ translatiert werden. Eine Projektion der (110) -Ebene ist für den 2H- und 18R-Polytyp in Abbildung 6 dargestellt. Man muss dabei erwähnen, dass die Bezeichnung 2H und 18R nicht mit der Notation von Ramsdell [79] übereinstimmt, sich jedoch in der Literatur durchgesetzt hat. Folglich wird diese gebräuchliche Notation auch in dieser Arbeit durchgängig verwendet*. Gemäß der Notation von Ramsdell steht in der Bezeichnung des Strukturtyps die Zahl für die Anzahl der Se-Sn-Se Schichten in der Einheitszelle. Der Buchstabe gibt das zugrunde liegende Kristallsystem an (H entspricht hexagonal, R entspricht rhomboedrisch und T entspricht trigonal) [79].

Die beiden am häufigsten anzutreffenden polytypen Phasen von SnSe_2 sind Palosz et al. zu Folge die 2H und 18R-Struktur [80]. Man erhält für 2H- SnSe_2 die Schichtabfolge „AbC“, die der Schichtabfolge des CdI_2 -Strukturtypes 1T (gemäß Ramsdell-Notation [79]) entspricht. Die Schichtabfolge von 18R- SnSe_2 ist weitaus komplizierter. Erst nach 9 Schichten Se-Sn-Se wiederholt sich die ursprüngliche Schichtanordnungssequenz (9R gemäß Ramsdell-Notation [79]).

* Korrekterweise müssten die beiden polytypen Phasen von SnSe_2 mit 1T und 9R anstatt 2H und 18R bezeichnet werden. Eine ausführliche Diskussion ist der Dissertation von Sandra Altmannshofer zu entnehmen [56].

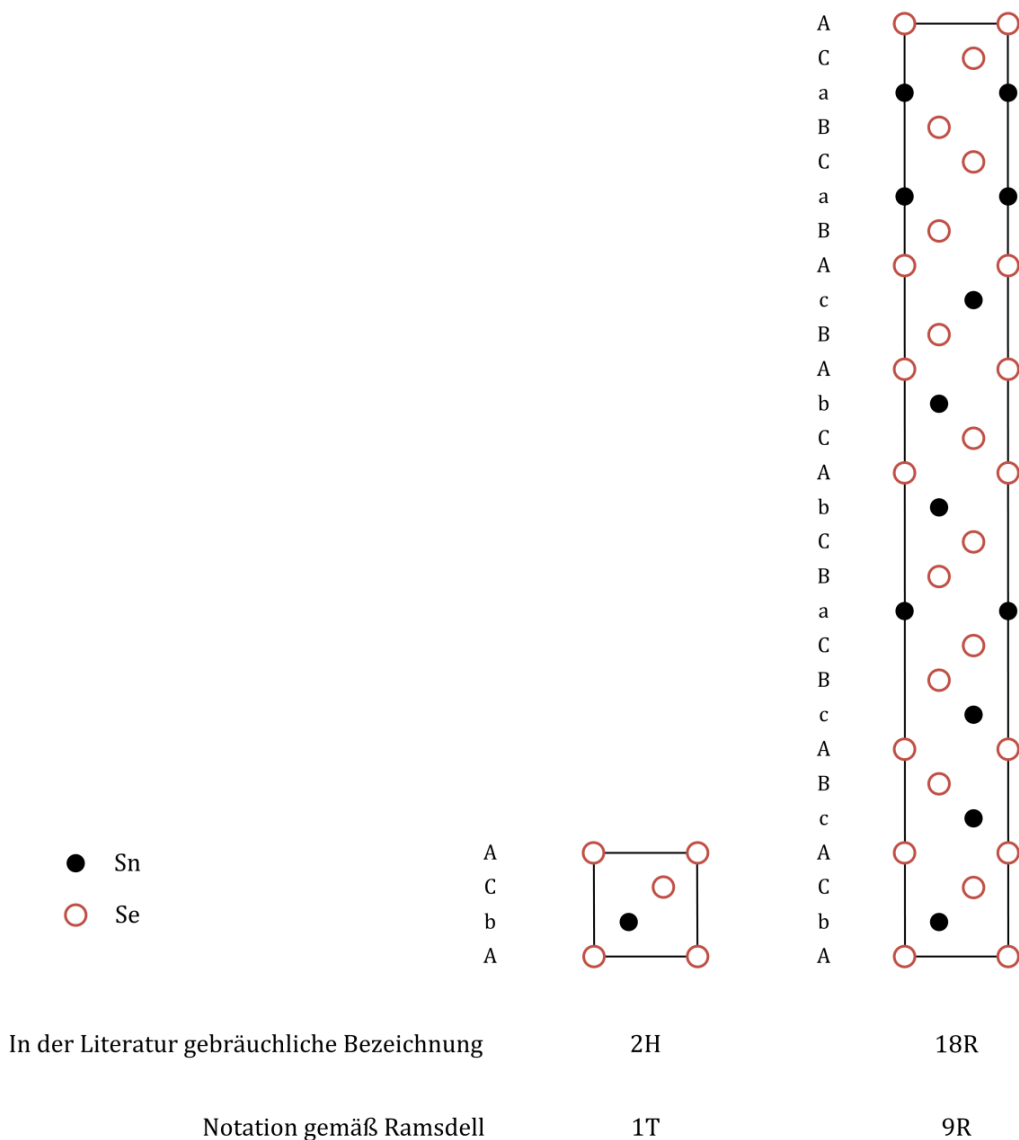


Abbildung 6. Projektion der beiden polytypen Phasen 2H- und 18R-SnSe₂ auf die (110)-Ebene und die dazugehörige Bezeichnung der Schichtabfolge wie sie in der Literatur üblich ist und wie sie nach Ramsdell eingeführt wurde [79]. Für eine Lage mit Anionen werden Großbuchstaben, für eine Lage mit Kationen werden Kleinbuchstaben verwendet.

2H-SnSe₂ kristallisiert im trigonalen Kristallsystem der Raumgruppe $P-3m1$ (Int. Tables Nr. 164) mit den Zellparametern $a = 3,80707(4) \text{ \AA}$ und $c = 6,13147(15) \text{ \AA}$ (Palosz *et al.* fand die Zellparameter $a = 3,8108(3) \text{ \AA}$ und $c = 6,1410(5) \text{ \AA}$ [81]). Mittels Einkristalldiffraktionsstudien konnte für 18R-SnSe₂ die trigonale Raumgruppe $R-3m$ (Int. Tables Nr. 166) mit den Zellparametern $a = 3,8117(4) \text{ \AA}$ und $c = 55,208(5) \text{ \AA}$ bestimmt werden (Minagawa *et al.* bestimmte die Zellparameter $a = 3,81 \text{ \AA}$ und $c = 55,2 \text{ \AA}$ [82]). Details sind Kapitel 4.1.1.1 zu entnehmen.

2.1.2.2 Röntgenbeugungsstudie an 2H-SnSe₂

Alle erhaltenen SnSe₂-Kristalle wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf Verunreinigungen und Fremdphasen untersucht. In der ICSD-Datenbank [83; 84] ist für die 2H-Phase ein Eintrag mit den entsprechenden Zellkonstanten hinterlegt [81]. Für den Fall von 18R-SnSe₂ konnte in der ICSD-Datenbank kein Eintrag gefunden werden. Daher wurden die Zellparameter und Atomkoordinaten aus einer Einkristallmessung gewonnen (siehe dazu auch Kapitel 4.1.1.1). In Abbildung 7 wird exemplarisch ein Ansatz von 2H-SnSe₂ (MH1005) mit dem dazugehörigen simulierten Pulverdiffraktogramm aus der ICSD-Datenbank verglichen. In der dargestellten Messung wurde der Untergrund mittels der Software EVA abgezogen [85].

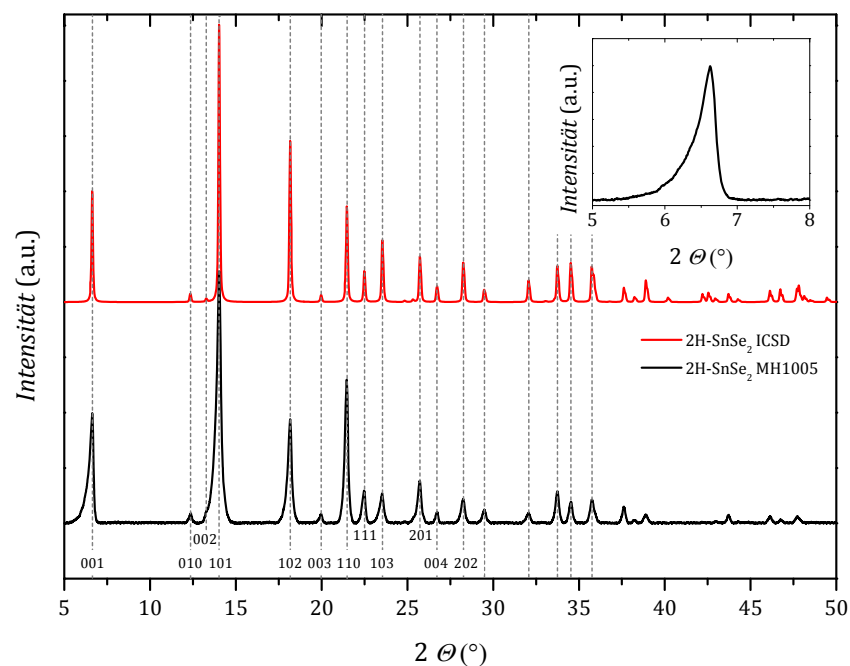


Abbildung 7. Röntgenpulverdiffraktogramm von 2H-SnSe₂ (unten; MH1005) verglichen mit dem simulierten Diffraktogramm aus der ICSD-Datenbank (oben; 43857). Das experimentell ermittelte Diffraktogramm wurde mit MoK_{α1}-Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,709317 \text{ \AA}$ aufgenommen. Mittels der Software EVA wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt [85]. Im Insert ist eine Vergrößerung des 001-Reflexes gezeigt. Die Intensitäten sind auf den 001-Reflex normiert.

Die erhaltenen Reflexlagen stimmen mit den Berechnungen aus der Datenbank sehr gut überein. Unterschiede sind lediglich in den Bragg-Intensitäten zu erkennen, die man durch eine Vorzugsorientierung der Substanz erklären kann. Da sich in der Regel dünne Plättchen bilden, sind diese auf dem Probenhalter nicht mehr statistisch orientiert, sondern weisen üblicherweise eine starke Vorzugsorientierung auf. Zudem weisen Schichtsysteme typischerweise Fehlordnungen in ihrer Stapelfolge auf. Man spricht in diesem Fall von einer turbostratischen Fehlordnung, wenn sich die Schichten zufällig übereinander anordnen. Dieser Fehlordnungstyp äußert sich in asymmetrischen Peakprofilen und Reflexverbreiterungen. Eine Rietveld-Verfeinerung konnte dennoch im Rahmen dieser Arbeit an $2H\text{-SnSe}_2$ durchgeführt werden und ist in Abbildung 8 dargestellt. Aufgrund des asymmetrischen Reflex-Profiles (siehe dazu das Insert in Abbildung 7) konnte das Diffraktogramm mit der Berücksichtigung der LeBail-Methode [86] gut angepasst werden. Die erhaltenen Profile der Reflexe zeigen eine Abhängigkeit des 2θ -Winkels, was zu einer negativen Beeinflussung des Ergebnisses führt.

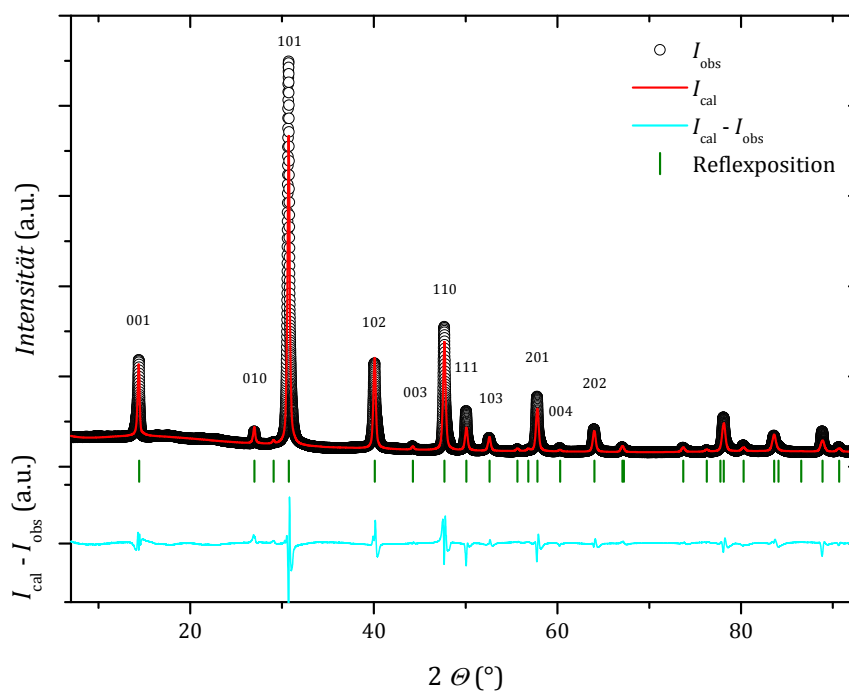


Abbildung 8. Röntgenbeugungsstudie an $2H\text{-SnSe}_2$ (I_{obs} - MH2078) mit der dazugehörigen Rietveld-Verfeinerung (I_{cal} - rot) zwischen 7° und 97° im 2θ -Bereich. In grün sind die zu erwartenden Reflexpositionen und in blau die Abweichungen ($I_{\text{cal}} - I_{\text{obs}}$) aufgetragen. Das experimentell ermittelte Diffraktogramm wurde mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ aufgenommen. Die Verfeinerung wurde mit Jana2006 durchgeführt [87].

Für die Strukturverfeinerung wurde das trigonale Kristallsystem mit der Raumgruppe $P-3m1$ verwendet. Die Verfeinerung ergab die Zellkonstanten $a = b = 3,8085 \text{ \AA}$ und $c = 6,1324 \text{ \AA}$ und die dazugehörigen R -Faktoren $R_F = 6,89 \%$, $R_p = 4,65 \%$ und $R_{wp} = 7,37 \%$. Genauere Parameter der Verfeinerung sind Tabelle 19 in Kapitel 4.1.1.3 zu entnehmen.

Für die Einkristallmessungen von SnSe_2 wurden Kristalle mit möglichst geradem Kantenverlauf und glänzenden schwarzen Oberflächen ausgewählt. Bei der Suche nach den entsprechenden Kristallen führten besonders kleine Exemplare mit einer Kantenlänge bis zu $0,15 \text{ mm}$ aufgrund der besseren Kristallqualität und verringerter Absorptions/Extinktionsproblematik zu deutlich besseren Ergebnissen als bei der Verwendung größerer Kristalle. Aufgrund der graphitartigen mechanischen Eigenschaften (leichte Verschiebbarkeit der ab -Ebenen) der Kristalle, musste auf ein Zuschneiden großer Kristalle verzichtet werden.

Im Fall von 2H-SnSe_2 wurde ein bereits in der Dissertation von Sandra Altmannshofer [58] charakterisierte Kristall erneut gemessen (SA496). Jedoch wurde im Rahmen dieser Arbeit eine zusätzliche numerische Absorptionskorrektur durchgeführt, was zu einer deutlichen Verbesserung der finalen Strukturverfeinerungsergebnisse führte. Details der vorausgegangenen Röntgenstudien an 2H-SnSe_2 sind der Dissertation [58] zu entnehmen. Der verwendete Einkristall hat die Dimensionen $0,027 \times 0,075 \times 0,146 \text{ mm}$ und wurde bei Raumtemperatur mit dem in Kapitel 4.1.1.1 beschriebenen Dreikreisdiffraktometer der Firma BRUKER mit $I\mu\text{S}$ -Röntgenquelle (Ag-Strahlung) untersucht. Es wurde im trigonalen Kristallsystem die Raumgruppe $P-3m1$ mit den Zellparameter $a = b = 3,80707(4) \text{ \AA}$ und $c = 6,13147(15) \text{ \AA}$ bestimmt. Genauere Meßparameter sind Kapitel 4.1.1.2 zu entnehmen. In Tabelle 2 ist eine Übersicht der erhaltenen Zellparameter im Vergleich mit der Dissertation von Sandra Altmannshofer gezeigt [58]. In Abbildung 9 ist eine räumliche ORTEP-Darstellung von 2H-SnSe_2 zu sehen.

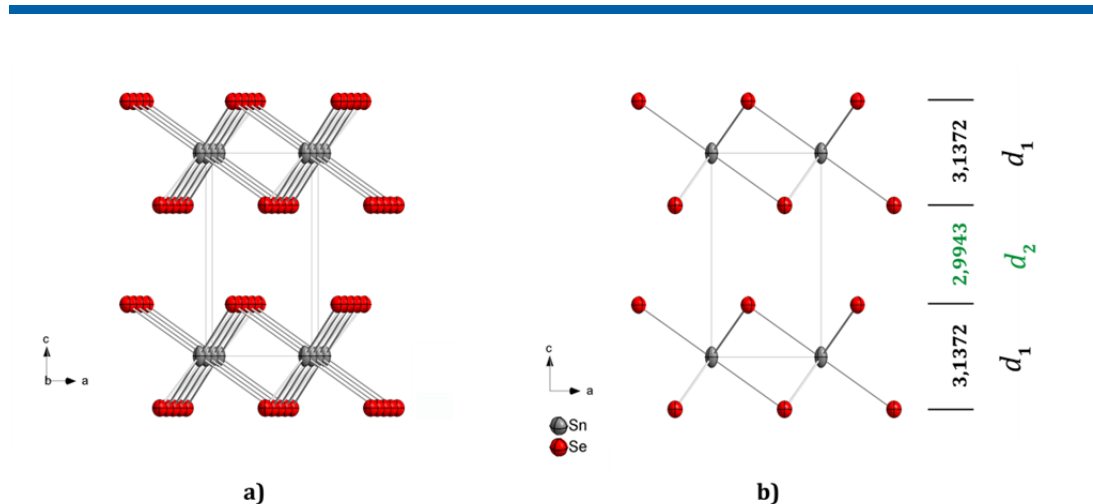


Abbildung 9. ORTEP-Darstellung von 2H-SnSe₂ bei Raumtemperatur und Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 80 %. In Abbildung a) ist eine räumliche Perspektive gewählt, während in Abbildung b) die Blickrichtung entlang der *b*-Achse ausgerichtet ist und eine Projektion des Strukturmodells gezeigt wird.

Die Schichtdicke einer Se-Sn-Se Schicht beträgt $d_1 = 3,1372 \text{ \AA}$, während die Van-der-Waals-Lücke zwischen den Se-Sn-Se Schichten $d_2 = 2,9943 \text{ \AA}$ beträgt (siehe dazu auch Abbildung 9). Im Falle der 2H-Phase tritt nur eine kristallographisch unabhängige Van-der-Waals Lücke zwischen den SnSe₂-Schichten auf. Somit sollte der Interkalationsprozess zwischen allen Schichten gleich ablaufen (siehe Kapitel 2.1.3).

2.1.2.3 Röntgenbeugungsstudie an 18R-SnSe₂

Für 18R-SnSe₂ wurde das Pulverdiffraktogramm mit Hilfe der gewonnenen Einkristalldaten simuliert und zum Vergleich der synthetisierten Proben benutzt (siehe dazu Abbildung 10). Die Reflexlagen der experimentell ermittelten Röntgenpulverdaten stimmen mit den theoretischen Vorhersagen der Simulation überein. Zusätzliche Reflexe, die auf eine Verunreinigung der Probe hinweisen könnten, sind nicht zu erkennen. Die Bragg-Intensitäten weichen aus den bereits in Kapitel 2.1.2.2 beschriebenen Gründen, wie der Vorzugsorientierung voneinander ab. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass Bragg-Reflexe bei sehr kleinen Streuwinkeln (z. B. der 009-Reflex) ein stark asymmetrisches Profil aufweisen. Eine Rietveld-Verfeinerung konnte deshalb nicht sinnvoll durchgeführt werden.

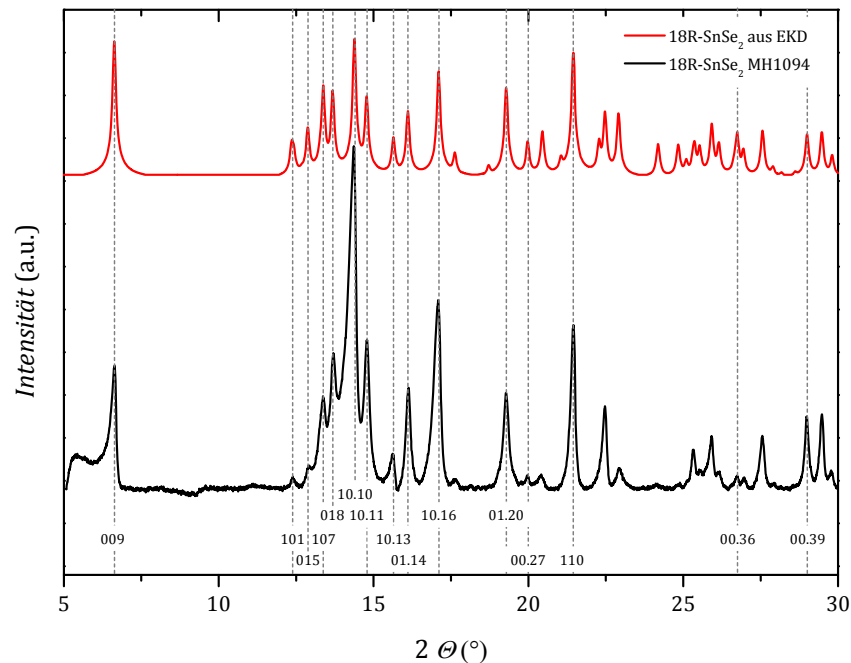


Abbildung 10. Röntgenpulverdiffraktogramm von 18R-SnSe₂ (unten; MH1094) verglichen mit dem simulierten Diffraktogramm basierend auf der im Text beschriebenen Einkristall-Messung (oben). Das experimentell ermittelte Diffraktogramm wurde mit MoK_{α1}-Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,709317 \text{ \AA}$ aufgenommen. Die Intensitäten sind auf den 001-Reflex normiert. Mittels der Software EVA wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt [85].

Für die Einkristalldiffraktion wurde im Falle von 18R-SnSe₂ ein Kristall mit einer Dimension von $0,043 \times 0,136 \times 0,143 \text{ mm}$ verwendet, der eine schwarze, metallisch glänzende Oberfläche aufwies. Im trigonalen Kristallsystem wurde die Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Zellparameter $a = b = 3,8117(4) \text{ \AA}$ und $c = 55,208(5) \text{ \AA}$ bestimmt. Die ermittelte c -Achsenlänge entspricht neun Se-Sn-Se-Lagen pro Elementarzelle, wenn man die jeweiligen Schichtabstände in 2H-SnSe₂ für die Abschätzung zugrunde legt. In Abbildung 11 ist eine ORTEP-Darstellung der 18R-SnSe₂-Struktur gezeigt. Man kann feststellen, dass bestimmte Schichten genau übereinander (Betrachtung entlang z -Richtung) angeordnet sind. Diese beiden Doppelschichten mit einem Lückenabstand von $d_3 = 2,9765 \text{ \AA}$ entsprechen gerade einer 2H-Einheit, wie sie in Abbildung 9 beschrieben wird. Andere benachbarte Schichten sind zueinander versetzt angeordnet, was auch zu einem geringfügig erweiterten Lückenabstand von $d_4 = 3,0033 \text{ \AA}$, respektive zum 2H-SnSe₂ Modell führt.

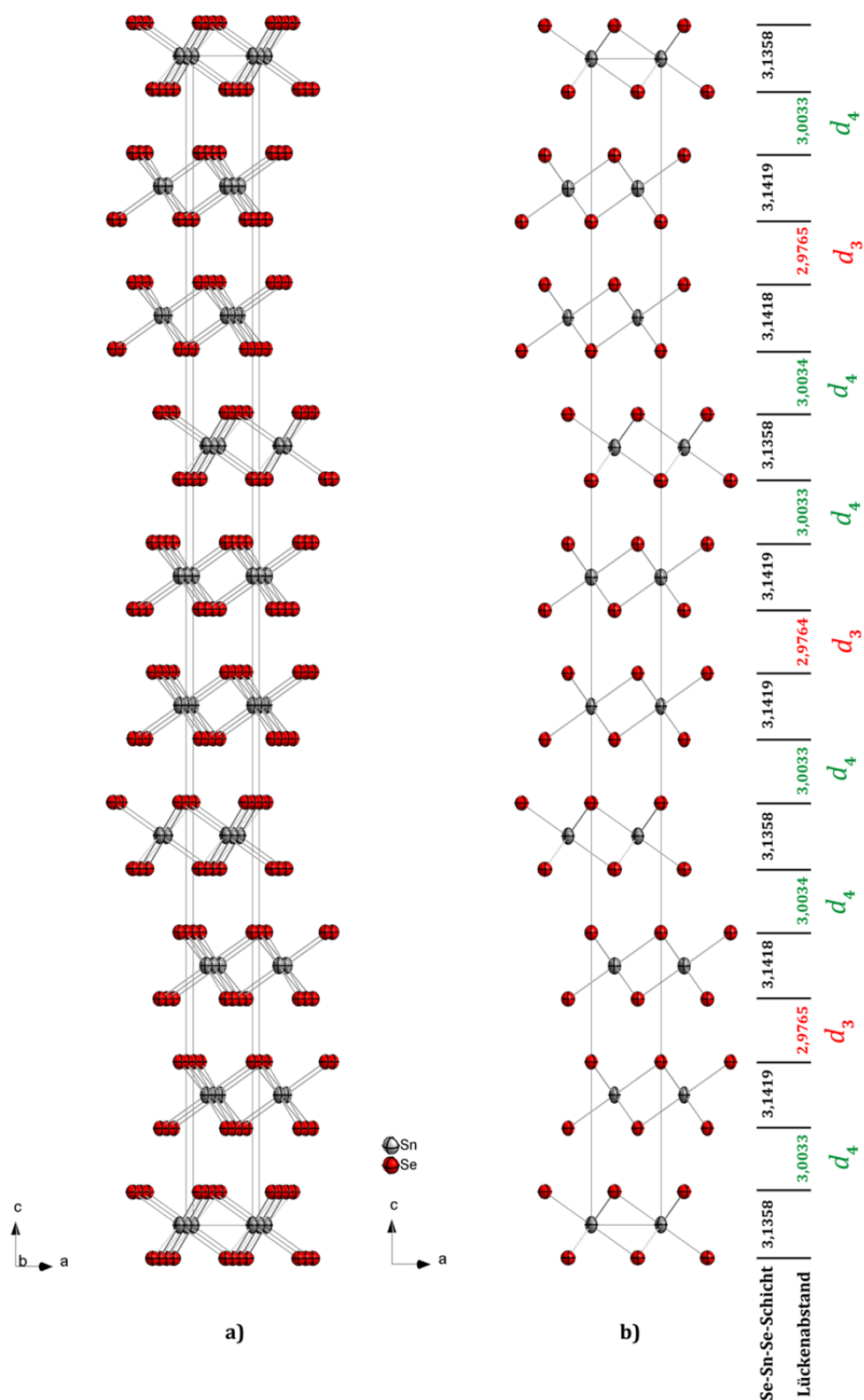


Abbildung 11. ORTEP-Darstellung von $18R\text{-SnSe}_2$ bei Raumtemperatur und Ellipsoide mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die rot dargestellten Atome entsprechen den Selen-Atomen, die grau dargestellten den Zinn-Atomen. In Abbildung a) ist eine räumliche Perspektive gewählt, während in Abbildung b) die Blickrichtung entlang der b -Achse ausgerichtet ist.

Folglich beobachtet man das Auftreten zweier unterschiedlich großer Van-der-Waals-Lücken in 18R-SnSe₂. Man erhält in einer 18R-Zelle sechs vergrößerte Lückenabstände ($d_4 = 3,0033 \text{ \AA}$; grün markiert in Abbildung 11) und drei verkleinerte Lückenabstände ($d_3 = 2,9765 \text{ \AA}$; rot markiert in Abbildung 11). Aus rein geometrischer Sicht ist also zu erwarten, dass im Vergleich zum 2H-SnSe₂-Strukturmodell, 18R-SnSe₂ eine bevorzugte Interkalation von Gastmolekülen zwischen den SnSe₂-Schichten mit einem Schichtabstand d_4 auftreten könnte, welche vergrößerte Van-der-Waals-Gaps aufweisen.

In Tabelle 2 soll abschließend eine Übersicht der erhaltenen Zellparameter mit früheren Diffraktionsstudien im Vergleich gezeigt werden. Wesentliche Unterschiede in den Ergebnissen der verschiedenen Röntgenstudien sind nicht zu erkennen.

Strukturtyp	Raumgruppe	$a, b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	Ursprung
2H	$P\text{-}3m1$	3,80707(4)	6,13147(15)	Einkristalldiffraktion (Kapitel 2.1.2.2)
2H	$P\text{-}3m1$	3,8085	6,1324	Pulverdiffraktion (Rietveld-Verf.; Kapitel 2.1.2.2)
2H	$P\text{-}3m1$	3.8096(8)	6.1342(15)	Einkristalldiffraktion aus [58]
18R	$R\text{-}3m$	3,8117(4)	55,208(5)	Einkristalldiffraktion (Kapitel 2.1.2.3)
18R	$R\text{-}3m$	3.8130(11)	55.26(2)	Einkristalldiffraktion aus [58]
18R	$R\text{-}3m$	3.81	55.2	Einkristalldiffraktion aus [82]

Tabelle 2. Übersicht der Zellparameter von 2H- und 18R-SnSe₂ verschiedener Röntgendiffraktionsstudien.

2.1.3 Interkalation mit dem Donor-Molekül Cobaltocen

Die Methode der Interkalation stellt ein wichtiges Verfahren bei der Synthese funktioneller Materialien dar, mit der gezielt chemische und physikalische Eigenschaften beeinflusst werden können [88; 89; 90].

So konnte z. B. die supraleitende Sprungtemperatur von TaS₂ durch die Interkalation von Pyridin (C₅H₅N) von $T_c = 0,8 \text{ K}$ (TaS₂) auf $T_c = 3,5 \text{ K}$ (TaS₂{C₅H₅N}_{0,5}) oder durch Interkalation von Lithium in Fe₂Se₂ die supraleitende Sprungtemperatur von $T_c = 8,5 \text{ K}$ (Fe₂Se₂) auf $T_c = 44 \text{ K}$ (LiFe₂Se₂) angehoben werden [10; 91].

2.1.3.1 Allgemeines zur Interkalation

Allgemein versteht man unter dem Begriff der Interkalation (lat.: *Intercalare* = einschieben) die Einlagerung eines Gastes in ein kristallines Wirtsgitter. Der chemische Prozess der Interkalation eines Übergangsmetalldichalkogenides (TX_2 ; T repräsentiert ein Übergangsmetall und X ein Chalkogenidelement) mit einem Interkalationsmolekül I (Gastspezies) lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung vereinfacht darstellen [90]:



Im Allgemeinen bleibt bei einer Interkalation die Kristallstruktur weitestgehend erhalten und der Prozess läuft in der Regel reversibel ab [78; 89]. Nur einige Interkalationsverbindungen wie $TaS_2(CoCp_2)_x$ zeigen eine Neuorientierung ihrer Kristallstruktur [92; 93]. Der Prozess der Interkalation verläuft reversibel [94] und kann durch Temperatur, Druck oder Konzentration beeinflusst werden [95]. Dabei muss das Wirtsgitter über ein System aus freien Gitterplätzen verfügen. Diese Gitterplätze müssen groß genug bzw. die Struktur flexibel genug sein, um den Gast aufnehmen zu können. Im Wesentlichen kann man die Strukturen in vier Gruppen einteilen (3-dim., 2-dim., 1-dim und 0-dimensionale Strukturen). Eine Vorstellung gibt die Übersicht in Abbildung 12.

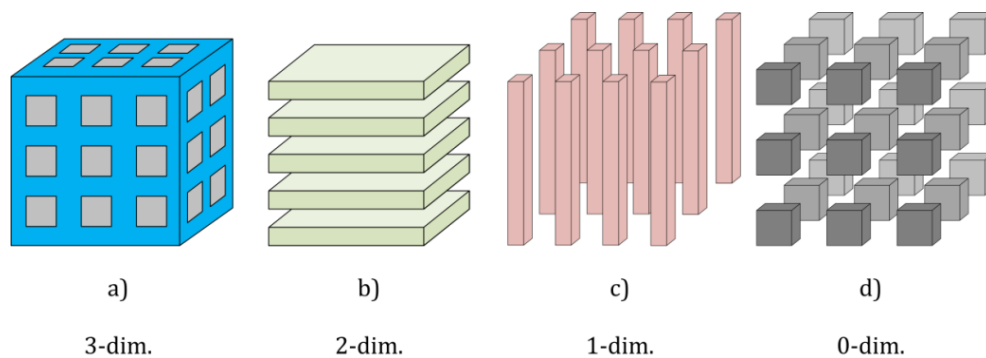


Abbildung 12. Verschiedene Wirtsgitter: a) dreidimensionales, b) zweidimensionales, c) eindimensionales und d) nulldimensionales Wirtsgitter [96].

Die Wirtsgitter begrenzen die Beweglichkeit des interkalierten Moleküls durch ihr Gitter. Jedoch nimmt nicht nur die Struktur Einfluss auf die Möglichkeit der Interkalation, sondern

auch die elektronischen Eigenschaften des Wirtes und des Gastes. Dabei spielen Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast, sowie Wechselwirkungen der Gäste untereinander eine entscheidende Rolle. Zusätzlich muss die Flexibilität des Wirtsgitters berücksichtigt werden. In einem eindimensionalen Wirtsgitter mit kettenförmiger Struktur können Gäste eingelagert werden, indem sie um die Ketten ein dreidimensionales Gitter aufbauen. Somit lassen sich die Schichten des Wirtsgitters leicht aufweiten. Häufig lässt sich eine geringe Aufweitung um 0,01-0,02 Å in der *ab*-Ebene feststellen [90]. Ganz im Gegensatz dazu kann die Aufweitung einer zweidimensionalen Schichtstruktur in *c*-Richtung wesentlich größer ausfallen, da die Schichten untereinander nur mit schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden sind und sich somit leicht aufweiten lassen. Durch die Interkalation von Stearamiden oder Octadecylamin in TaS₂ erreicht man Aufweitungen von über 50 Å entlang der kristallographischen *c*-Achse [97; 98].

Verschiedene Wechselwirkungen zwischen Gastmolekül und Wirtsgitter führen dazu, dass der Gast im Wirtsgitter verbleibt und unterschiedliche Plätze einnimmt. Bei den mit Cobaltocen interkalierten Zinn-Dichalkogeniden liegen die Cobaltocen-Moleküle nahezu vollständig als Kationen vor. Bei der Interkalation geben die Cobaltocen-Moleküle dabei jeweils ein Elektron in das Leitungsband des Wirtsgitters ab und erreichen so einen thermodynamisch stabileren Zustand (18 Valenzelektronen in CoCp₂⁺) [94].

2.1.3.2 Das Gastmolekül Cobaltocen

Wie bereits in den vorhergegangenen Kapiteln und auch in der Dissertation von Sandra Altmannshofer [58] erwähnt, kann das Gastmolekül Cobaltocen ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Co}$ oder CoCp_2) für die Interkalation von Dichalkogenide verwendet werden. Abbildung 13 zeigt die Molekülstruktur von CoCp_2 mit den dazugehörigen Van-der-Waals-Radien [52].

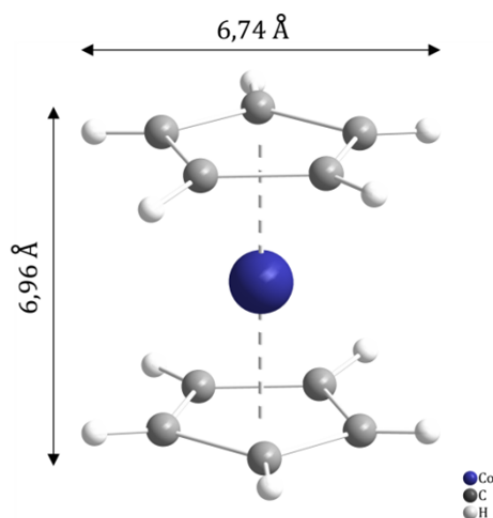


Abbildung 13. Räumliche Anordnung von CoCp_2 bei Raumtemperatur mit den dazugehörigen Van-der-Waals-Dimensionen. Das Bild wurde aus den Daten der Einkristallmessung erstellt.

Das Cobalt-Atom in Cobaltocen wird von jeweils zwei aromatischen Fünfringen aus C-H-Einheiten über π -Wechselwirkung koordiniert. CoCp_2 besitzt 19 Valenzelektronen und kann zum Cobaltocenium-Kation $[\text{CoCp}_2]^+$ (18 Valenzelektronen) oxidiert werden, was sich in einer ausgeprägten Luftempfindlichkeit äußert. Durch die ungerade Anzahl an Elektronen kann Cobaltocen daher leicht ein Elektron abgeben [99]. Es ist mit $S = \frac{1}{2}$ und $p = 2[S(S+1)]^{1/2}$ ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,73 \mu_B$ zu erwarten. Das experimentell ermittelte effektive magnetische Moment beträgt $\mu_{\text{eff}} = 1,76 \pm 0,06 \mu_B$ [100]. Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen ergaben im Rahmen dieser Arbeit ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,77 \mu_B$ für den Temperaturbereich zwischen $T = 50 \text{ K} < 300 \text{ K}$ und stimmt damit im Rahmen des Fehlers sehr gut mit dem theoretisch ermittelten magnetischen Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,73 \mu_B$ überein (siehe dazu auch die Suszeptibilitätsmessungen in Kapitel 4.1.2, Abbildung 109). Gibt Cobaltocen ein Elektron ab, ist ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 0 \mu_B$ zu erwarten.

Für Cobaltocen sind verschiedene kristallographische [101; 102] und elektronische [103] Zustände bekannt. Im Rahmen der Dissertation von Sandra Altmannshofer wurden bereits Tieftemperatur-Röntgenbeugungsstudien bei $T = 11$ K durchgeführt [58]. Als Ergebnis wurde im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe C_c eine deutlich vergrößerte Zelle mit den Zellparametern $a = 11,395(3)$ Å, $b = 15,924(3)$ Å, $c = 10,230(3)$ Å und $\beta = 123,711(6)^\circ$ gefunden [58]. Möglicherweise beruht die gefundene Zelle auf einer noch nicht aufgeklärten Verzwilligung. Deshalb konnte bislang die Tieftemperaturstruktur von CoCp_2 noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Weitere Röntgenstrukturuntersuchungen bei $T = 77$ K [104] und bei $T = 100$ K [101] zeigen die Raumtemperaturstruktur von Cobaltocen. Eine Übersicht der gefundenen Strukturen ist in Tabelle 3 gezeigt.

	11K [58]	77 K [104]	100 K [101]	297 K [101]	297 K vorher	297 K nachher
Raumgruppe	C_c	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	11,395(3)	5,858(2)	5,779(1)	5,945(1)	5,929(2)	5,929(2)
b (Å)	15,924(3)	7,730(2)	7,754(1)	7,720(1)	7,726(2)	7,726(2)
c (Å)	10,230(3)	8,963(3)	8,798(1)	9,130(1)	9,098(3)	9,099(3)
β (°)	123,711(6)	92,32(3)	91,77(1)	92,64(1)	92,78(2)	92,79(2)
V (Å ³)	1544,1(7)	405,56	394,053	418,580	416,3	416,3

Tabelle 3. Zellkonstanten von Cobaltocen bei verschiedenen Temperaturen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristalldiffraktionsstudien an Cobaltocen in Kooperation mit Dipl. Physiker Christoph Hauf unternommen, um den vermuteten Strukturübergang zu validieren. Dazu wurde ein CoCp_2 -Einkristall aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung auskristallisiert (0,236 x 0,356 x 0,692 mm) und mit einem STOE IPDS-II 2-Kreis-Diffraktometer charakterisiert. Die Datensammlung wurde zunächst bei Raumtemperatur, dann mittels Helium-Kühlung bei $T = 11$ K und anschließend erneut bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 14 ist ein Vergleich der reziproken Ebenen vor und nach dem Kühlvorgang gezeigt. Man erkennt in der $0kl$ -Ebene nach dem Kühlvorgang eine deutliche Verzwilligung in Form einer Verdrehung. Diese scheint bei Cobaltocen systematisch durch den Kühl- bzw. Heizvorgang zu entstehen.

* Die publizierten Zellkonstanten (Raumgruppe $P2_1/c$) aus [46] wurden transformiert (konventionelle Raumgruppe $P2_1/n$).

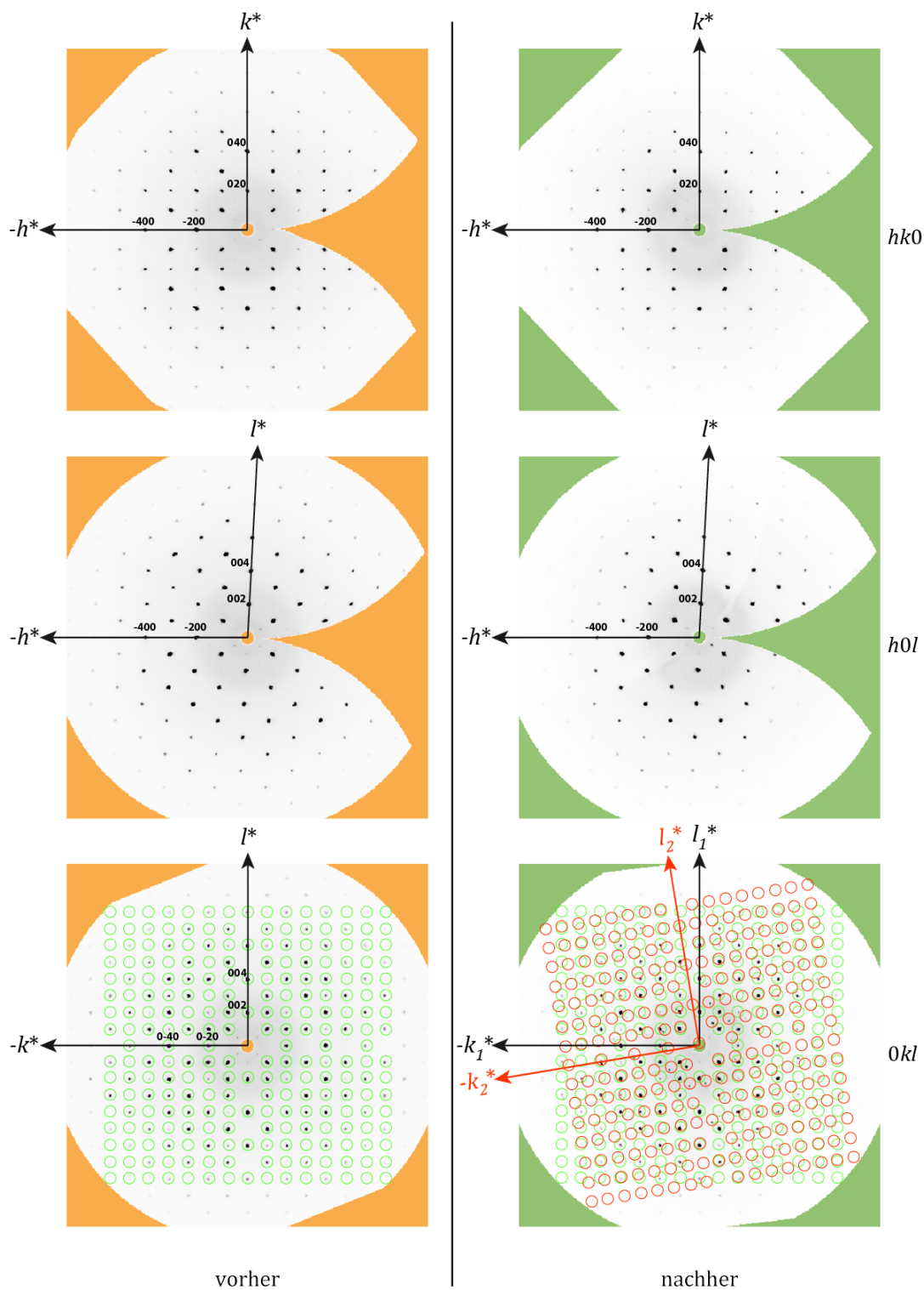


Abbildung 14. Reziproke Ebenen von CoCp₂ vor (links) und nach (rechts) dem Kühlvorgang auf $T = 11$ K mit den entsprechenden Vorhersagen der beiden Zwillings-Anteile (grüne und rote Kreise).

Um den vermuteten Strukturübergang zu verifizieren, wurde eine spezifische Wärmemessung an einkristallinen Cobaltocen zwischen $T = 250$ K und $T = 2$ K durchgeführt. Da sich Cobaltocen in dem verwendeten Fett (APIEZON N) langsam auflöst und zudem bereits bei Raumtemperatur im Hochvakuum sublimieren kann, wurde die Probe nach dem Einbau sofort auf $T = 250$ K abgekühlt. Eine Auftragung von C/T in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 15 dargestellt. Der Phononenbeitrag wurde mit Hilfe eines Debye-Terms (akustische Phononen)

$$C_V = 9Nk_B \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T} \omega^2}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2 \omega_D^3} d\omega \quad (2.4)$$

und maximal drei Einstein-Termen (optische Phononen)

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{\beta} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega / \beta)}{[\exp(\hbar\omega / \beta) - 1]^2} \quad (2.5)$$

angepasst und von den experimentellen Werten abgezogen. Es sind drei Anomalien bei $T \approx 95$ K, $T \approx 54$ K und $T \approx 28$ K in der spezifischen Wärme zu beobachten. Bereits in der Arbeit von Rabinovich *et al.* konnte der Übergang bei $T \approx 95$ K beobachtet werden, der auch in anderen Metallocenen gefunden werden kann [105]. Dieser λ -Übergang wird in Ferrocen mit einer Rotations-Fehlordnung der Cp-Ringe erklärt [106]. Dabei kann es sich jedoch nicht um den strukturellen Phasenübergang zwischen der Raumgruppe C_c und $P2_1/n$ handeln, da Azokpota *et al.* in seinen Röntgenstudien bei $T = 77$ K die Raumtemperatur-Struktur $P2_1/n$ zuordnen konnte* [104]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte neben dem bereits bekannten Übergang bei $T \approx 95$ K mit einer Entropie-Änderung von $\Delta S = 1400$ mJ/mol*K eine zweite Anomalie bei $T \approx 54$ K gefunden werden. Die Änderung der Entropie beträgt ca. $\Delta S = 120$ mJ/mol*K und fällt dabei sehr klein für einen strukturellen Phasenübergang aus. Möglicherweise durchläuft Cobaltocen bei $T \approx 54$ K einen weiteren strukturellen Phasenübergang, was jedoch mittels Einkristalldiffraktion bei tiefen Temperaturen ($T < 54$ K) noch zu bestätigen ist. Bei weiterem Abkühlen unterhalb von $T < 40$ K erkennt man einen dritten, sehr breiten Übergang in der spezifischen Wärme, der

* Diese Annahme setzt voraus, dass Azokpota *et al.* in seinem Experiment tatsächlich $T = 77$ K erreicht hat.

vermutlich einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt von CoCp_2 zugeordnet werden kann [102; 107; 108].

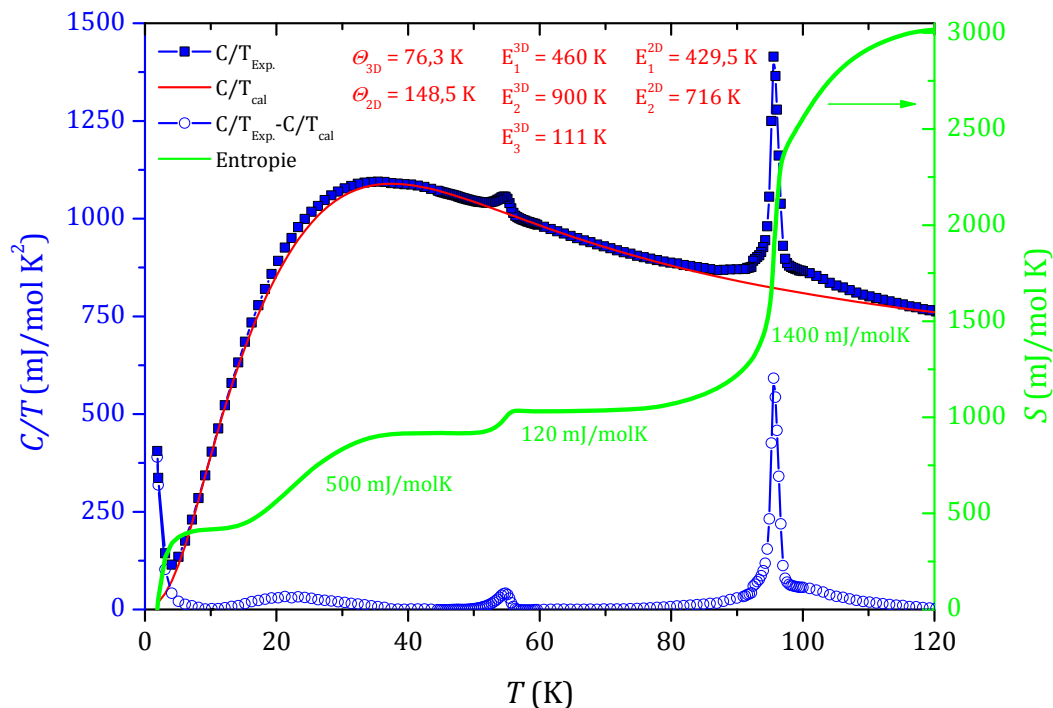


Abbildung 15. C/T in Abhängigkeit der Temperatur T von einkristallinem Cobaltocen. In rot ist der angepasste Phononenbeitrag gezeigt, der von der experimentellen Messung abgezogen wird. Die Differenz ist mit den offenen Symbolen dargestellt. Die dazugehörige Entropie mit einer grünen Linie.

2.1.3.3 Praktische Durchführung der Interkalation

Alle Interkalationsansätze wurden grundsätzlich in einer Argonbox durchgeführt. Da die Größenverteilung des Wirtsgitters sehr unterschiedlich war, wurde SnSe_2 zunächst mit einem Sieb ($\varnothing = 200 \mu\text{m}$) selektiert. Der Rückstand im Sieb kann für physikalische Messungen wie Widerstand, Suszeptibilität etc. verwendet werden, während das Wirtsgitter mit einer Korngröße $\varnothing < 200 \mu\text{m}$ für Röntgen- und kinetische Interkalationsstudien verwendet werden kann (Kapitel 2.1.3.5 und 2.1.3.7).

Für die Interkalation wird eine definierte Menge des polykristallinen Wirtsgitters mit einer vorgegeben Menge Cobaltocen und Lösemittel versetzt. Das Cobaltocen löst sich in dem

Lösemittel und kann so molekular in das Wirtsgitter interkalieren. Die hergestellte Suspension aus gelöstem Cobaltocen und Wirtsgitter wurde bei einer vorgegebenen Temperatur und für eine gewisse Reaktionszeit in einen Heizblock gestellt. Auf ein Rühren wurde verzichtet, um die Kristallinität nicht zu beeinflussen. Nach Ablauf der Interkalation wird die überschüssige CoCp_2 -Lösung dekantiert und der Rückstand mit dem verwendeten Lösemittel gewaschen bis die Lösung klar erscheint und im Anschluss getrocknet. Die verwendeten Wirtsgitter, Lösemittel, Einwaagen, Temperaturen und Interkalationszeiten sind im Anhang (ab Seite 228) angegeben.

Die polytype Phase 2H-SnSe_2 lässt sich schneller und zu höheren Interkalationsgraden interkalieren, als dies bei 18R-SnSe_2 möglich ist. Eine genauere Beschreibung des zeitlichen Interkalationsverlaufs ist Kapitel 2.1.3.7 zu entnehmen. Bereits Evans *et al.* bemerkte, dass die Konzentration der verwendeten CoCp_2 -Lösung nicht für den zeitlichen Interkalationsverlauf ausschlaggebend ist [109]. Jedoch kann eine starke Partikelgrößenabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit festgestellt werden. Je kleiner die Partikelgröße und umso höher die Reaktionstemperatur, desto schneller kann die Interkalation stattfinden (genauerer siehe Kapitel 2.1.3.7). Der schichtförmige Charakter der interkalierten Proben ist deutlich in REM-Aufnahmen zu erkennen. Abbildung 16 zeigt REM-Aufnahmen von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,13}$ mit einem Interkalationsgrad von $x = 13 \%$.

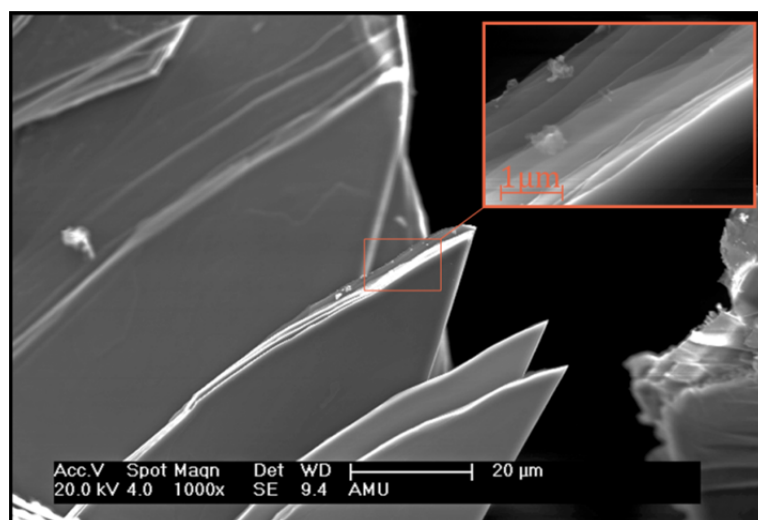


Abbildung 16. REM-Aufnahme eines $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,13}$ (MH1660) Kristalls. Im Insert ist eine vergrößerte Darstellung der Schichten gezeigt.

2.1.3.4 Staging Modelle

Als Grundlage zur strukturellen Beschreibung von interkalierten Schichtverbindungen eignet sich das Staging-Modell. Erste Modellvorstellungen wurden von Rudorff *et al.* 1940 eingeführt [110]. Die Nomenklatur des Modells leitet sich von der unterschiedlichen Abfolge der interkalierten und nicht interkalierten Schichten innerhalb einer Struktur ab. In Abbildung 17 sind verschiedene Staging-Varianten dargestellt.

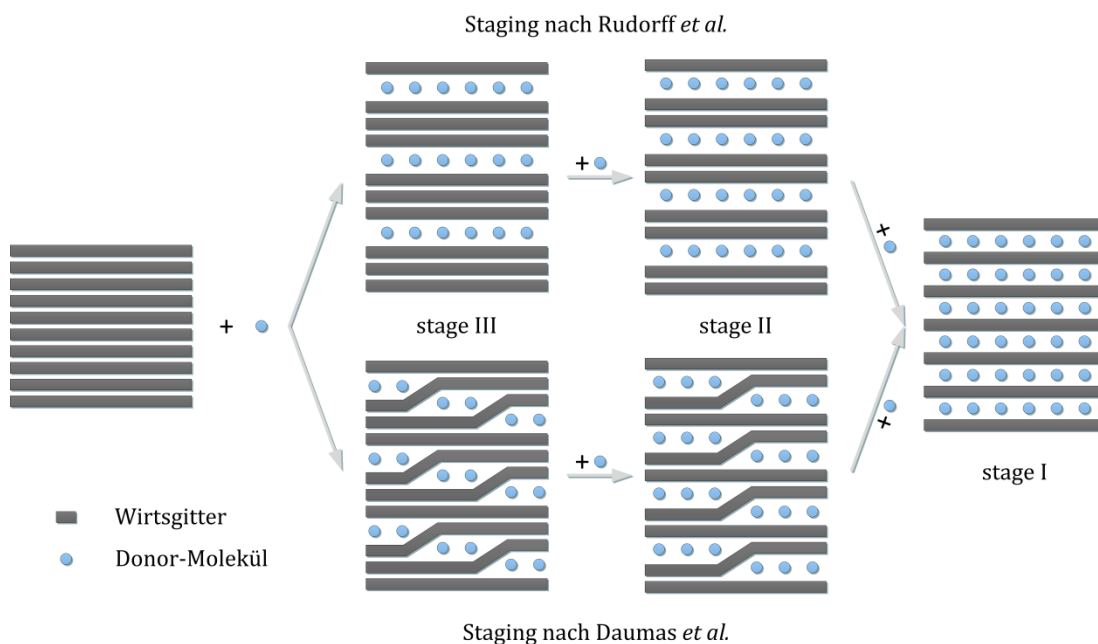


Abbildung 17. Verschiedene Staging-Varianten nach Rüdorff (oben) und Daumas (unten). Die Abbildung wurde nach der Vorlage von [111] erstellt.

In einer Stage-3 Variante ist jede dritte Schichtlücke des Wirtsgitters voll besetzt und führt zu einem Interkalationsgrad von maximal 11 % (maximal mögliche Interkalationsgrad ist zu einem Drittel erreicht) in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$. Ein Kristall in der Stage-3 Variante kann durch weitere Interkalation nach dem Modell von Rudorff nicht in eine Stage-2 Phase überführt werden, ohne dass sich bereits gefüllte Schichtlücken wieder entleeren.

Daumas *et al.* erweiterte diese Vorstellung und berücksichtigte in seinem Modell eine gegenseitige Wechselwirkung der Gastatome in Form von Inselbildungen [112]. Dabei werden gleichzeitig unterschiedliche Staging-Varianten in verschiedenen Domänen gebildet und können durch Bewegung im Kristall neue Staging-Abfolgen bilden. Mit dieser Modellvorstellung ist eine Umbesetzung der Lücken nicht notwendig. Die

Wechselwirkungen zwischen den Gast-Ionen können elektronischer oder magnetischer Natur sein und können Reichweiten von mehreren Schichten haben. Nach Jacobson *et al.* besteht eine Interkalation aus verschiedenen Teilreaktionen [88]:

- Adsorption des Gastmoleküls auf der Oberfläche des Wirtsgitters
- Wachstum von Inseln auf der Oberfläche des Wirtsgitters und gleichzeitiger Ladungstransfer vom Gastmolekül an das Wirtsgitter
- Eindringen und Transport des Gastmoleküls zur Mitte des Wirtsgitters bei gleichzeitiger Deformation des Wirtsgitters
- Ausbildung von Inseln und Staging Varianten im Kristall
- Sättigung der noch nicht vollständig befüllten Schichten

Die Adsorption des Gastes auf der Oberfläche findet dabei an reaktiven Stellen des Wirtsgitters statt. Dies sind im Allgemeinen Ränder oder auch Defekte an einer Oberfläche des Kristalls. Der Ladungstransfer geht mit dem Eindringen des Gastes in den Wirt einher. Die Schichten müssen dazu aufgebogen werden, was einer elastischen Deformation gleich kommt. Diese Aufweitung der Schichten benötigt eine gewisse Energie, um die Van-der-Waals-Kräfte zu überwinden. Die Lücken des Wirtes können weiter befüllt werden, bis sie vollständig sterisch oder elektronisch gesättigt sind.

2.1.3.5 Pulver-Diffraktionsstudien an $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$

Um die Aufweitung der Schichten zu verifizieren, wurde an $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ eine Röntgen-Pulver-Diffraktionsstudie durchgeführt. Um eine Vorstellung der Mechanismen bei der Aufweitung des Wirtsgitters zu bekommen, wurden besonders geringe Interkalationsgrade (sie wurden durch besonders kurze Interkalationszeiten erreicht) untersucht und mit der Arbeit von Evans *et al.* verglichen, der den Interkalationsreaktion mit *in-situ* Röntgenstudien untersuchte [109]. Um den Einfluss der Partikelgröße zu minimieren, wurden die Proben vor der Interkalation gesiebt ($\varnothing = 200 \mu\text{m}$). Die Reaktion fand bei einer Temperatur von $T = 75^\circ\text{C}$ in Acetonitril statt. In Abbildung 18 ist eine Übersicht der Pulverdiffraktogramme von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ nach unterschiedlichen Interkalationszeiten gezeigt.

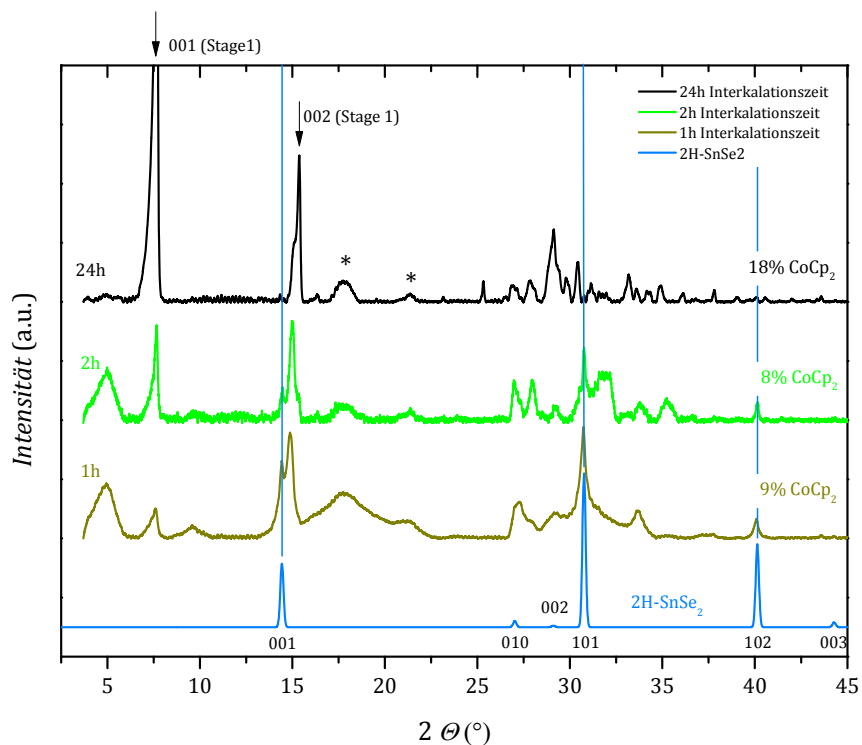


Abbildung 18. Übersicht der Pulverdiffraktogramme von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ nach einer, zwei und 24 Stunden Interkalationszeit im Vergleich zur nicht interkalierten Probe (Wirtsgitter). Die Reflexe, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, stammen vom Probenhalter (Fett und MYLAR-Folie). Mittels der Software EVA wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt [85].

Man erkennt deutlich, dass zu Beginn der Interkalation noch Reflexe der Muttersubstanz vorhanden sind (besonders gut an dem in Abbildung 18 markierten 001, 101 und 102 Reflexen zu erkennen). Diese lassen im Verlauf der Interkalation in ihrer Intensität stetig nach und sind nach 24 Stunden Interkalationszeit völlig verschwunden. Um die Zwischenstufen der Interkalation besser darstellen zu können, ist in Abbildung 19 ein vergrößerter Bereich des Pulverdiffraktogramms zwischen $2,5^\circ < 2\theta < 20^\circ$ gezeigt.

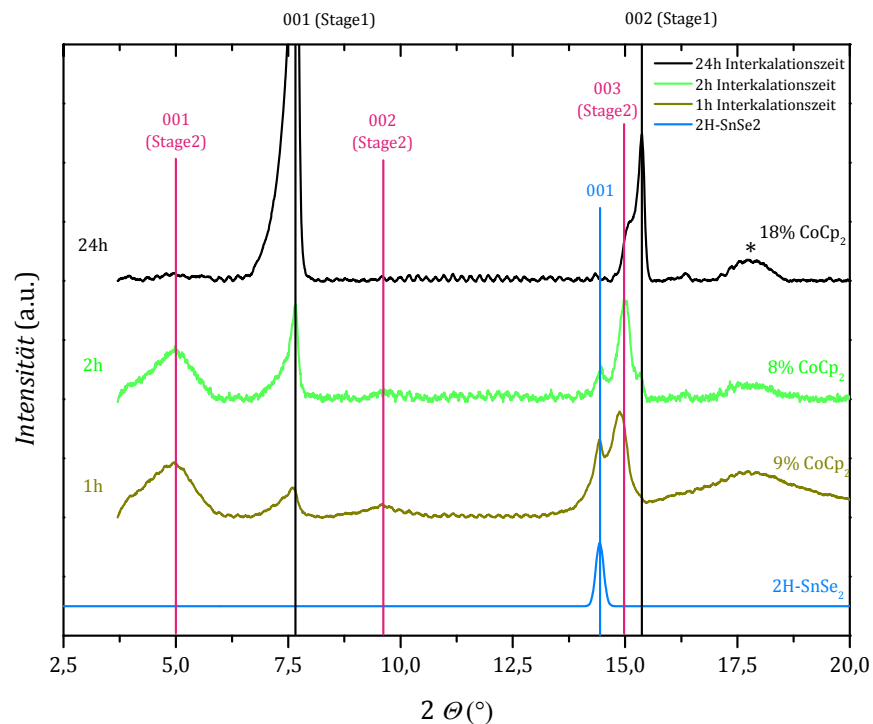


Abbildung 19. Pulverdiffraktogramme von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ nach einer, zwei und 24 Stunden Interkalationszeit im Vergleich zur nicht interkalierten Probe (Wirtsgitter). Die Reflexe, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, stammen vom Probenr ger (Fett und MYLAR-Folie). Die Darstellung zeigt eine Vergrößerung von Abbildung 18. Es wurden Reflexe des Wirtsgitters (blau), die der Stage-2-Phase (pink) und die einer Stage-1-Phase (schwarz) markiert. Die Reflexlagen der einzelnen Staging-Phasen wurden mit dem Programm CRYSTAL CRACKER simuliert [113]. Mittels der Software EVA wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt [85].

Man erkennt nun deutlich, dass die Intensitäten des 001-Reflexes des Wirtsgitters, welcher nach einer Stunde Interkalationszeit noch ausgeprägt ist, bereits nach 2 Stunden deutlich abgenommen hat und nach 24 Stunden nicht mehr messbar ist. Zudem sieht man, dass im Diffraktogramm nach einer Stunde Interkalationszeit der Anteil der Stage-2-Phase (simuliert mittels *crystal cracker*; $c = 17,72 \text{  }$ [113]) am stärksten ausgeprägt ist. Die entsprechende Stage-1-Phase ist ebenfalls zu Beginn des Interkalationsprozesses vorhanden (simuliert mittels *crystal cracker*; $c = 11,49 \text{  }$ [113]). Mit weiterem Interkalationsverlauf nimmt der Anteil der Stage-2-Phase deutlich ab, während der Anteil der Stage-1-Phase zunimmt. Nach 24 Stunden ist der Anteil der Stage-2-Phase lediglich als „Schulter“ im 002-Reflex der Stage-1-Phase bei $2\theta = 15,4^\circ$ zu erahnen. Dies zeigt, dass die Interkalation von 2H-SnSe_2 mit CoCp_2 schrittweise vom nicht interkalierten Wirtsgitter in

eine Stage-2-Phase übergeht und anschließend in einer Stage-1-Phase endet. Das Auftreten einer Stage-2-Phase wurde bereits in der Dissertation von Sandra Altmannshofer [58] vorgeschlagen und findet durch die in dieser Arbeit durchgeführten systematischen Studien Bestätigung. Zudem kann man auch aus der Übersicht in Abbildung 18 erkennen, dass die Kristallinität der interkalierten Proben mit steigendem Interkalationsgrad zunimmt. Dies kann man aus den relativ schmalen Reflexprofilen und dem Intensitätsverhältnis zwischen Reflexen und Untergrund schließen. So lange der Kristall noch nicht vollständig aufgeweitet und die Schichten befüllt sind, ist eine gewisse Unordnung im Kristall vorhanden, die mit zunehmender Interkalation abnimmt.

Geht man zu höheren Interkalationsgraden über (mind. 20 % CoCp_2), so kann man feststellen, dass $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ und $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ stetig in eine gemeinsame Phase übergehen. Die beiden am stärksten interkalierten Proben beider Interkalationsderivate 2H und 18R sind in Abbildung 20 im Vergleich mit einer simulierten Stage-1-Phase ($c = 11,49 \text{ \AA}$) dargestellt.

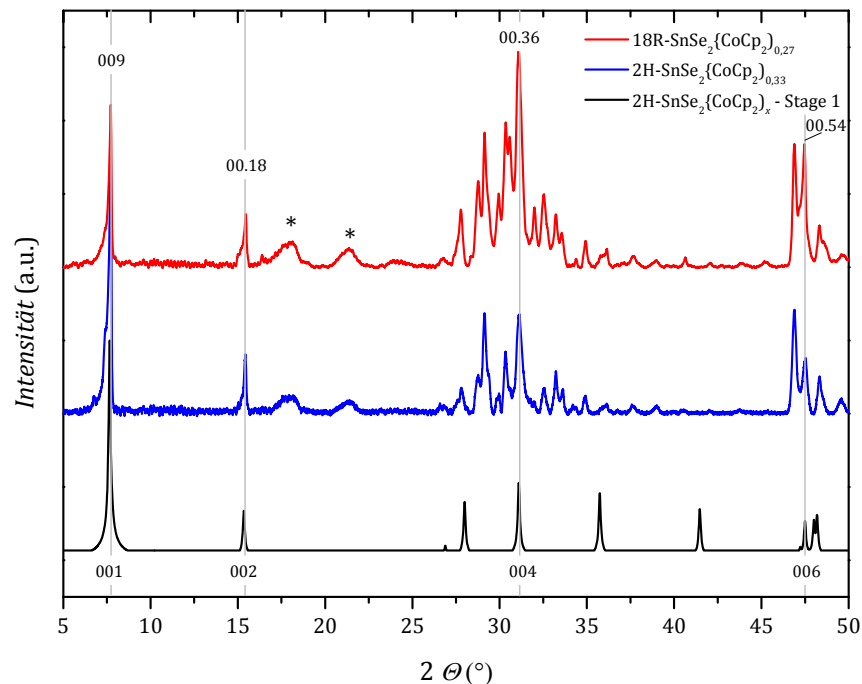


Abbildung 20. Pulverdiffraktogramme von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.33}$ (MH1141) und $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.27}$ (MH1143) im Vergleich zu einer simulierten Stage-1-Phase von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$. Die Reflexe, die mit einem Stern gekennzeichnet sind, stammen vom Proben­träger (Fett und MYLAR-Folie). Die indizierten 00l-Reflexe zeigen die zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe (siehe unten). Mittels der Software EVA wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt [85].

Fast jede Reflexposition der nahezu vollständig interkalierten Proben $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.27}$ und $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.33}$ stimmen überein. Lediglich in ihrer Intensität unterscheiden sich die beiden Diffraktogramme. Um einer Strukturlösung näher zu kommen, wurde angenommen, dass die nahezu vollständig interkalierte 18R-Probe nicht länger von einer vollständig interkalierten 2H-Probe unterschieden werden kann, da in beiden Fällen alle Van-der-Waals-Lücken mit Donor-Molekülen besetzt sind und somit keine Staging-Varianten auftreten können. Zunächst wurde die 00l-Serie der interkalierten 2H-Phase aus Abbildung 20 mit dem Programm *CELREF3* verfeinert [114; 115]. Man erhält eine aufgeweitete *c*-Achse von $c = 11,4951(23) \text{ \AA}$, wenn man den 001-, 002- und 004-Reflex zur Verfeinerung heranzieht. Dies entspricht einer Aufweitung des Gitters in *c*-Richtung um $5,36 \text{ \AA}$ und einer formalen Schichtlücke von $8,35 \text{ \AA}$ (siehe dazu Abbildung 21), welche von den Cobaltocen Molekülen ausgefüllt wird.

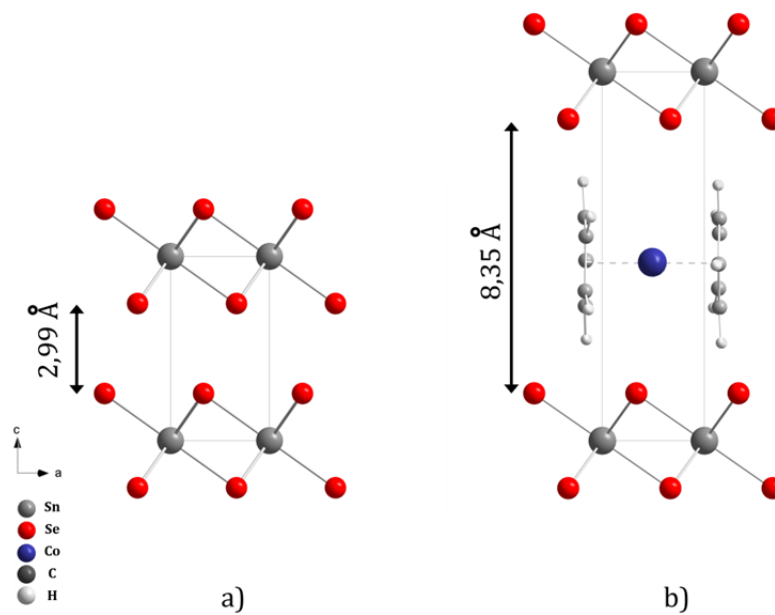


Abbildung 21. Strukturmodell von 2H-SnSe₂ a) vor und b) nach der Interkalation mit CoCp₂.

Das dazugehörige Pulverdiffraktogramm wurde mit der aufgeweiteten c -Achse (Stage-1-Variante) der 2H-Phase (Wirtsgitter) simuliert (Modell b) in Abbildung 21) und ist in Abbildung 20 dargestellt. Man erkennt für die 00 l -Serie der Reflexe der simulierten Stage-1 Phase eine gute Übereinstimmung mit den Reflexlagen im Diffraktogramm der interkalierten 2H-SnSe₂-Probe (MH1141). Der 001-Reflex zeigt sich als stärkster, der 004-Reflex als mittelstärkster und der 002-Reflex als schwächster Reflex dieser Serie. Weitere Übereinstimmungen können nicht gefunden werden. Die deutlich höhere Anzahl an Reflexen im experimentellen Modell ist durch die Interkalation von CoCp₂ zu erklären. In welcher Weise sich CoCp₂ strukturell zwischen die SnSe₂-Schichten einfügt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Die große Anzahl an Reflexlagen, die nicht dem aufgeweiteten Wirtsgitter (Stage-1-Phase) zugeordnet werden können und mit zunehmenden Interkalationsgrad x weiter ansteigen, deuten darauf hin, dass es sich um eine partiell-geordnete CoCp₂-Anordnung im Wirtsgitter handeln muss (siehe Abbildung 20). Die 00 l -Serie des in Abbildung 20 dargestellten Pulverdiffraktogramms von 18R-SnSe₂{CoCp₂}_{0,27} wurde ebenfalls mit dem Programm *CELREF3* unter der Voraussetzung verfeinert [114; 115], dass in dieser interkalierten 18R-Phase jede Schichtlücke vollständig mit CoCp₂ interkaliert wurde. Man erhält eine aufgeweitete c -Achse von $c = 103,3738(12)$ Å, wenn man den 009-, 00.18-, 00.36- und 00.54-Reflex zur Verfeinerung heranzieht (siehe dazu Abbildung 20). Dies entspricht damit einer gesamten Aufweitung pro Elementarzelle

in der c -Achse von 48,166 Å (neun Schichtlücken), bzw. 5,35 Å pro Schichtlücke. Die Aufweitung pro Schichtlücke der 18R-Phase ist damit im Rahmen des Fehlers von identischer Größe wie bei der 2H-Struktur. Der 009-Reflex der interkalierten 18R-Phase entspricht damit genau dem 001-Reflex der interkalierten 2H-Phase.

2.1.3.6 Einkristall-Diffraktionsstudien an $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$

Mittels Einkristall-Diffraktion wurde der Versuch unternommen, die Struktur eines interkalierten 2H-Kristalls zu lösen. Man erhält nach einer Stunde Interkalationszeit bei einer Temperatur von $T = 75\text{ °C}$, die in Abbildung 22 dargestellte Veränderung des reziproken Raumes. Dazu wurde das in Kapitel 4.1.1.1 beschriebene Dreikreisdiffraktometer verwendet. Während der reziproke Raum in Abbildung 22a), c), e) hauptsächlich scharfe und relativ gut zu trennende Bragg-Intensitäten neben schwach ausgeprägten diffusen Streifen zeigt, ist nach einer Stunde Interkalation deutlich zu erkennen, dass sich die Bragg Reflexe immer weniger scharf abzeichnen und radial ausgeschmiert sind (Abbildung 22b), d), f)). Dies ist besonders deutlich in der 0kl-Ebene (Abbildung e) und f)) zu erkennen, in der sich bereits Ringe abzeichnen. Dies kann als Hinweis auf zunehmende amorphe Bereiche durch Ausbildung turbostratischer Fehlordnung zwischen den SnSe_2 -Schichten des Einkristalls verstanden werden. Wie zu erwarten ist, leidet die Kristallqualität unter der Interkalation. Neue Reflexe neben denen des Wirtsgitters und damit einer anderen Zelle konnten nicht beobachtet werden.

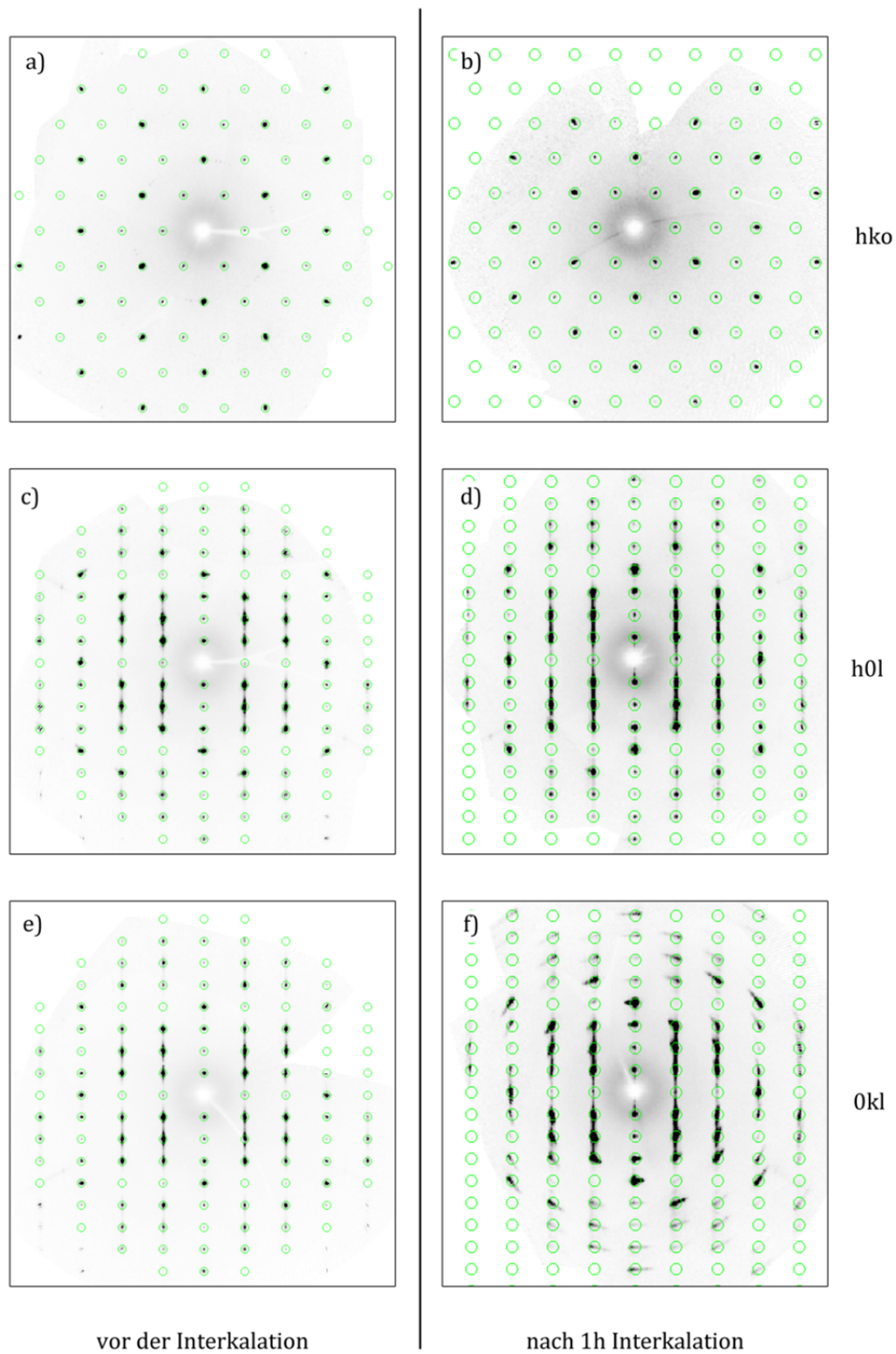


Abbildung 22. Reziproke Ebenen von SnSe_2 a), c) und e) vor der Interkalation und b), d) und f) nach einer Stunde Interkalation bei einer Temperatur von $T = 75^\circ\text{C}$.

2.1.3.7 Kinetische Studien zum Interkalationsverhalten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen unternommen, den zeitlichen Interkalationsverlauf zu beschreiben. Analoge Studien wurden bereits mittels *in-situ* EDXRD (Energie dispergierende Röntgendiffraktion) an verschiedenen schichtförmigen Verbindungen u. a. an einer Synchrotron Quelle (SRS im Daresbury Laboratory, UK) durchgeführt [109; 116; 117]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden *ex-situ* Röntgenmessungen (Kapitel 2.1.3.5) unter Variation der Parameter Temperatur, Zeit und Lösemittel durchgeführt und mit den Resultaten der ICP-Analytik kombiniert. Eine Übersicht der verwendeten Parameter ist Tabelle 28 und Tabelle 29 im Anhang zu entnehmen. Die verwendete experimentelle Methode ist in Kapitel 4.1.3 beschrieben.

Nach Evans *et al.* lässt sich der sogenannte Interkalationsfortschritt nach Gleichung

$$\alpha_{\text{Int}}(t) = \frac{I(t)}{I(t_{\infty})} \quad (2.6)$$

durch Integration der Intensität des 001-Reflexes bestimmen [109]. Dabei gibt $I(t)$ die integrierte Bragg-Intensität des 001-Reflexes zu einem Zeitpunkt t an, während $I(t_{\infty})$ die integrierte Intensität bei vollständiger Reaktion angibt. Dieser Interkalationsfortschritt kann mit

$$\alpha_{\text{Int}}(t) = 1 - \exp\left\{-(kt)^m\right\} \quad (2.7)$$

nach der Theorie von Avrami-Erofe'ev ausgedrückt werden [118; 119; 120; 121]. Der Exponent m ist dabei eine Konstante, die nach Hancock *et al.* u. a. abhängig von der Geometrie bzw. Kristallitgröße ist [122]. Die Konstante k wurde ursprünglich als Ausdruck für die Keimbildungshäufigkeit in Festkörperreaktionen interpretiert und kann bei Interkalationsreaktionen als Geschwindigkeitskonstante verwendet werden [116; 122; 121]. Evans *et al.* führt seine Interkalationsstudien mit pulverförmigen SnSe₂ Wirtsgittern mit einer Körnung von 90-250 µm und CoCp₂ in Acetonitril bei 75°C durch und erhält aus dem Experiment eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 850$ s für eine Konstante m von $m = 1,5$ [109]. Daraus leitet sich ab, dass nach ca. 3000 s (entspricht 50 Min.) eine derartige Probe zu 99 % interkaliert ist.

Um diesen Sachverhalt zu validieren, wurde eine Versuchsreihe mit *2H-SnSe₂ als Wirtsgitter und CoCp₂ als Gastspezies bei einer Temperatur von $T = 75\text{ °C}$ in Acetonitril gestartet. Nach einer Zeit von 30 Min., 1 h, 2 h, 8 h, 16 h und 24 h wurde die Interkalation abgebrochen und die Probenstöchiometrie (Sn:Se:Co Verhältnis) mittels ICP-Analytik ermittelt. Dabei geht man davon aus, dass ein 33%iger Anteil an CoCp₂ den maximalen Interkalationsgrad $x = 0,33$ darstellt. Man kann mit

$$\alpha_{\text{Int}}(t) = \frac{n_{\text{CoCp}_2}(t)}{n_{\text{CoCp}_2}^{\text{Max.}}(t_{\infty})} = \frac{n_{\text{CoCp}_2}(t)}{0,33} \quad (2.8)$$

den Interkalationsfortschritt berechnen. Dieser ist in Abbildung 23 in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Über die Steigung m , der linearen Anpassung einer „Sharp-Hancock“-Auftragung von $\ln(-\ln(1-\alpha))$ über $\ln(t)$, kann man den Exponent m für Gleichung (2.7) bestimmen und daraus die Geschwindigkeitskonstante k ermitteln [122]. Man erhält aus der Avrami-Anpassung eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 1,553 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und damit eine Halbwertszeit von $t_{1/2} \approx 33000 \text{ s}$. Diese Halbwertszeit liegt um einen Faktor ≈ 40 höher, als dies bei Evans *et al.* der Fall ist [109]. Erklären kann man diesen Unterschied in den verwendeten Methoden zur Bestimmung des Interkalationsfortschrittes. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode (ICP-OES) bestimmt den Cobalt-Gehalt pro Einwaage und ermittelt somit den absoluten Anteil an CoCp₂ in der Probe. Die Methode mittels Röntgenpulverdiffraktion hingegen bestimmt lediglich den Fortschritt der Aufweitung der Schichten. Es ist jedoch nicht möglich, die Befüllung mit CoCp₂ zu bestimmen. Somit zeigt dieser Vergleich der beiden Methoden auch, dass zunächst die Schichten aufgeweitet werden und im Folgenden mit CoCp₂ befüllt werden. Eine zu 99%ige Aufweitung ist mit den Daten von Evans *et al.* nach $t \approx 3000 \text{ s}$ zu erwarten, während eine zu 99%ige Befüllung nach $t(99\%) \approx 750000 \text{ s}$ ($\approx 8,6$ Tage) zu erwarten ist.

* Für diesen Versuch wurde die Probe mit einer Körnung von 200 μm gesiebt.

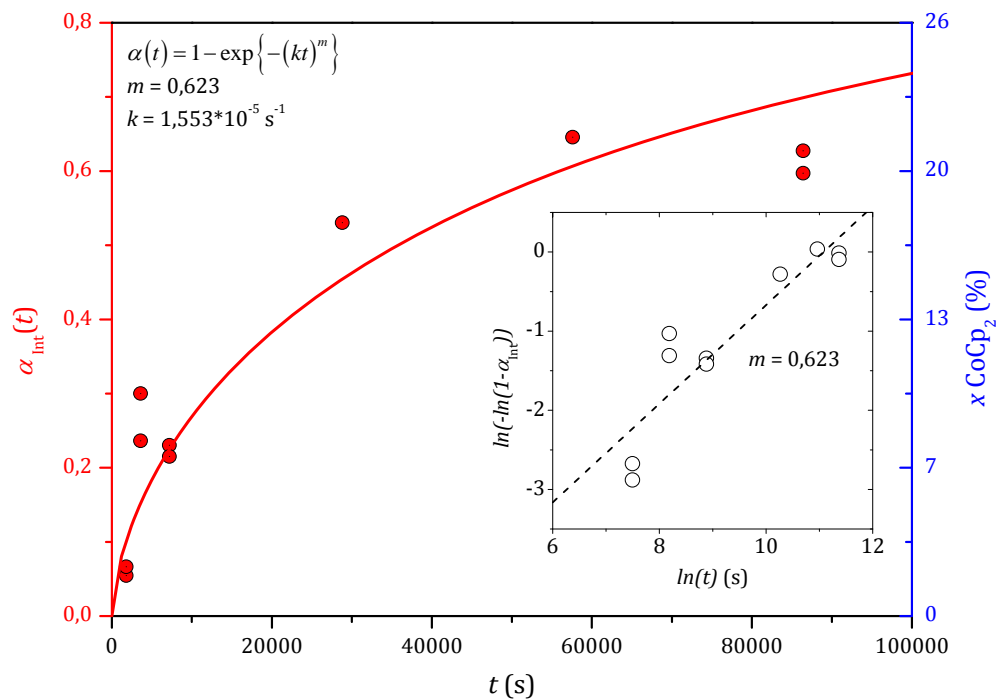


Abbildung 23. Interkalationsfortschritt $\alpha_{\text{int}}(t)$ (CoCp_2 in 2H-SnSe_2) in Abhängigkeit der Interkalationszeit t mit einer Anpassung nach Gleichung (2.7). Die Fit-Parameter sind der Grafik zu entnehmen. Im Insert ist eine „Sharp-Hancock“ Darstellung mit einer linearen Anpassung zur Bestimmung des Exponenten m gezeigt.

Die berechnete 99%ige Befüllung von CoCp_2 in 2H-SnSe_2 bei einer Reaktionstemperatur von $T = 75 \text{ °C}$ nach $t(99 \%) \approx 8,6$ Tagen stimmt mit der erhaltenen Gesamtübersicht in Abbildung 24b) im polykristallinen Fall bei $T = 75 \text{ °C}$ überein.

Bei der Betrachtung des zeitlichen Interkalationsverlaufs lassen sich für SnSe_2 interkaliert mit CoCp_2 verschiedene *Einflussfaktoren wie Interkalationstemperatur, die Kristallit-Größe und die unterschiedliche Polytypie des Wirtsgitters definieren.

Wie der Interkalationsverlauf von polykristallinem 2H-SnSe_2 mit CoCp_2 bei einer Interkalationstemperatur von $T = 75 \text{ °C}$ im Vergleich zu $T = 65 \text{ °C}$ zeigt, ist mit geringerer Interkalationstemperatur ein deutlich langsamerer Interkalationsverlauf zu beobachten.

* bei gleichbleibenden Lösemittel

Dies bestätigen auch die Ergebnisse von Evans *et al.*, aus denen eine Halbwertszeit von $t_{1/2} \approx 1200 \text{ s}$ ($t_{1/2} \approx 850 \text{ s}$) bei $T = 50 \text{ °C}$ ($T = 75 \text{ °C}$) folgt [109].

Darüber hinaus spielt die Kristallit-Größe eine wesentliche Rolle bei der Interkalationsgeschwindigkeit. Dies kann man direkt aus der Geschwindigkeitskonstante k ablesen, die für den Fall von polykristallinem $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ deutlich größer ist, als dies für einkristallines Material von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ der Fall ist (siehe dazu Abbildung 24a)). Dabei unterscheidet sich die Größe der verwendeten Kristalle deutlich. Während das polykristalline Material einen maximalen Durchmesser von weniger als $\varnothing_{18\text{R}} < 300 \text{ }\mu\text{m}$ ($\varnothing_{2\text{H}} < 200 \text{ }\mu\text{m}$) annimmt, haben die einkristallinen Plättchen eine Ausdehnung in der *ab*-Ebene zwischen $0,5 < \varnothing_{18\text{R}} < 5 \text{ mm}^*$. Die Dicke der Kristalle in *c*-Richtung nahm Stärken bis zu $d_{18\text{R}} < 200 \text{ }\mu\text{m}$ an. Im Fall von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ konnte für das einkristalline Material ein maximaler Interkalationsgrad von $x \approx 20 \text{ \%}$ gefunden werden, während er für polykristallines $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ zu $x \approx 27,5 \text{ \%}$ bestimmt werden kann. Die unterschiedlichen maximalen Interkalationsgrade haben ihren Ursprung in der unterschiedlichen Größe der Kristalle. In einem sehr großen Kristall sind Inhomogenitäten im Interkalationsgrad denkbar, da es Zonen gibt, die stärker interkaliert sind und Zonen mit geringer Interkalation. Nicht auszuschließen sind auch Bereiche, die aufgrund von Fehlordnungen im Kristall völlig vor einem Eindringen des Cobaltocens geschützt sind und somit den gemittelten Interkalationsgrad[†] über den gesamten Kristall herabsetzen. Die inhomogene Verteilung des Cobaltocens erklärt auch die größere Streuung der Interkalationsgrade im Fall von einkristallinem $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bei Interkalationsgraden um $x \approx 20 \text{ \%}$ in Abbildung 24. Je nach Größe und Homogenität des Kristalls erhält man höhere oder niedrigere Interkalationsgrade bei gleicher Interkalationszeit. Zudem ist auffallend, dass ausschließlich im Fall von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ der (durch Flächenabschätzung) maximal errechnete Interkalationsgrad von $x \approx 33 \text{ \%}$ erreicht wird, was durch die vergleichsweise kleinste Partikelgröße ($\varnothing_{2\text{H}} < 200 \text{ }\mu\text{m}$) erklärt werden kann.

Zudem kann man im Vergleich zwischen den polykristallinen Proben 2H und 18R erkennen, dass die Interkalation von polykristallinen $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bei $T = 65 \text{ °C}$ schneller abläuft, als dies für polykristallines $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bei $T = 65 \text{ °C}$ der Fall ist. Erklären kann man die unterschiedlichen Interkalationsgeschwindigkeiten durch eine unterschiedliche Anzahl

* Die Durchmesser wurden mit einem Lichtmikroskop abgeschätzt.

† Bestimmung mittel ICP-OES

an Fehlstellen in den Kristalliten, die Ursprung einer Interkalation sein können. Zurückzuführen ist die erhöhte Anzahl an Fehlstellen von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ im Vergleich zu $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ möglicherweise auf die deutlich kürzere Reaktionszeit bei der Synthese des Wirtsgitters mittels chemischen Transports (fünf Tage bei der 2H-Spezies im Vergleich zu 21 Tagen bei der 18R-Phase; siehe auch Kapitel 2.1.1), wodurch die Ausbildung von hochkristallinen Bereichen behindert wird.

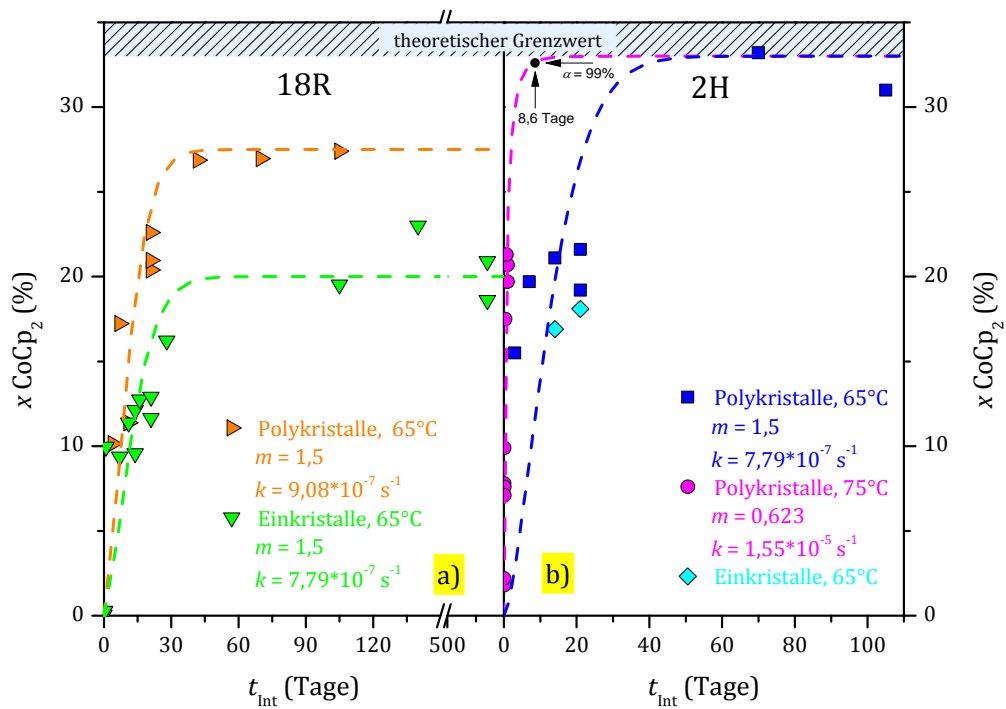


Abbildung 24. Zeitlicher Interkalationsverlauf von a) $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ und b) $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$. Die polykristalline 18R(2H)-Phase besitzt einen maximalen Durchmesser von $\varnothing < 300 \mu\text{m}$ ($\varnothing < 200 \mu\text{m}$), während die 18R-Einkristalle eine Größe zwischen $0,5 < \varnothing < 5 \text{ mm}$ annehmen können. Die gestrichelten Linien sind Anpassungen nach Gleichung (2.7). Die Fit-Parameter sind der Abbildung zu entnehmen.

2.2 Widerstandverhalten von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bei hohen Temperaturen

Das Widerstandsverhalten des Wirtsgitters SnSe_2 wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen untersucht [123; 124; 125; 74]. Es wurde ein halbleitendes Verhalten eines n-Typs mittels Hall- und Seebeck-Messungen gefunden [44]. Die Bandlücke beträgt $E_g \approx 1$ eV [126; 30; 73]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Widerstandsmessungen mittels einer Vierpunkt-Messung in einem Temperaturbereich zwischen $T = 2$ K und $T = 300$ K durchgeführt. Da es sich um ein quasi-zweidimensionales Schichtmaterial handelt, wurden die Proben mit Leitsilber in Abhängigkeit der Kristallrichtung senkrecht und parallel zu den ab -Ebenen gemäß Kapitel 4.3 kontaktiert. In Abbildung 25 ist eine Arrhenius-Auftragung der 2H- und 18R-Phase von SnSe_2 als $\ln(\rho)$ über $1/T$ dargestellt. Dabei zeigt die 2H-Phase stets höhere Widerstandswerte, als die 18R-Phase. Zudem ist auch zu entnehmen, dass der Widerstand in der kristallographischen ab -Richtung (parallel zu den Schichten) einen geringeren Wert aufweist, als in der kristallographischen c -Richtung (senkrecht zu den Schichten). Dies kann man auf den 2D-Charakter von SnSe_2 zurückführen. Durch die schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten fehlt die nötige Kopplung für den Transport der Ladungsträger.

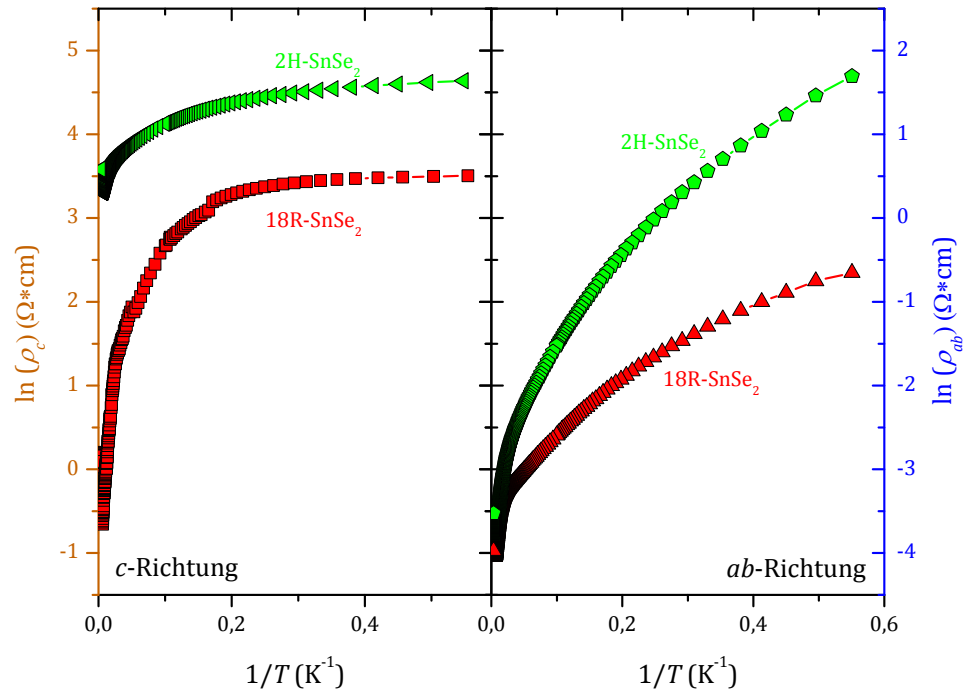


Abbildung 25. Arrhenius-Auftragung des spezifischen Widerstandes von 2H-SnSe₂ (MH1737) und 18R-SnSe₂ (MH1199) parallel (rechts) und senkrecht (links) zu den Schichten (ab -Ebene).

Man kann keinem Temperaturbereich von Abbildung 25 einen linearen Verlauf und damit halbleitendes Verhalten zuordnen. Auch andere Modelle wie VRH (Variable Range Hopping) für 3-dimensionales ($\rho \approx T^{1/4}$), 2-dimensionales ($\rho \approx T^{1/3}$) und 1-dimensionales ($\rho \approx T^{1/2}$) Verhalten ergeben nicht den gewünschten linearen Bereich in der Auftragung. Aus diesem Grund konnte keine Aktivierungsenergie aus den Widerstandsmessungen bestimmt werden. Formstone *et al.* erhält für SnSe₂ eine Aktivierungsenergie von $E_a = 40$ meV durch elektrische Transportmessungen [123]. Aus dem veröffentlichten Manuskript ist jedoch nicht ersichtlich, um welche isotope Phase es sich in den elektrischen Transportmessungen handelt [123]. Zudem wurden die hergestellten Kristalle mit 1 % Phosphor dotiert, was zu einer Veränderung der Bandlücke führt. Das Widerstandsverhalten von interkaliertem 2H-SnSe₂{CoCp₂}_x ist in Abbildung 26 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

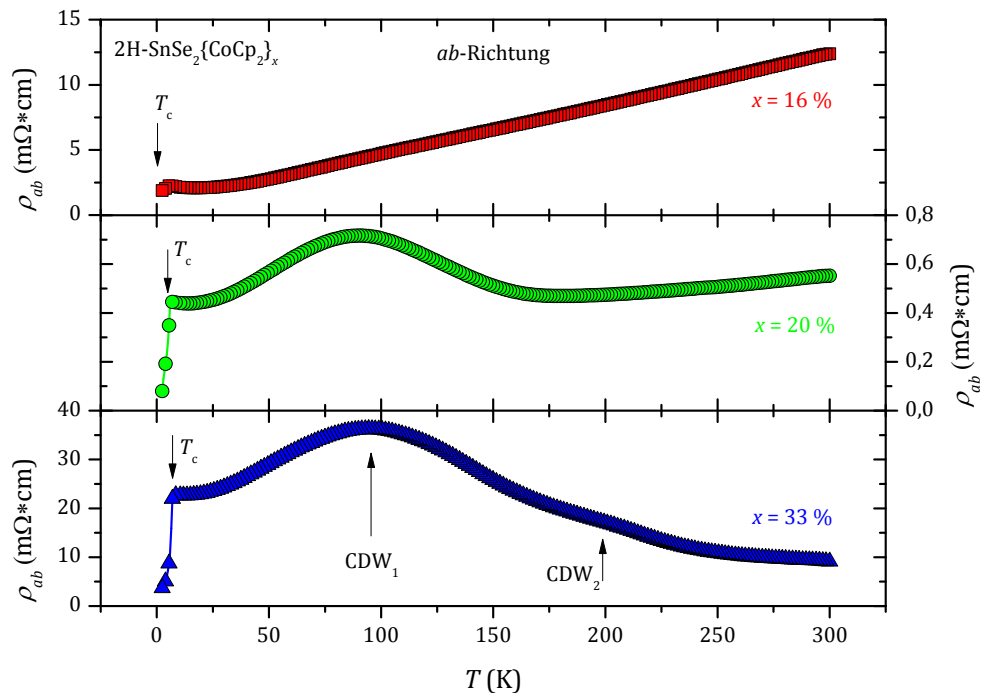


Abbildung 26. Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ mit Interkalationsgraden von $x = 16 \%$ (MH1082), $x = 20 \%$ (MH1083) und $x = 33 \%$ (MH1085). Die Proben wurden in ab -Richtung (parallel zu den Schichten) kontaktiert. Zur besseren Darstellung ist nur jeder fünfte Messpunkt aufgetragen.

Zunächst kann man bei geringen Interkalationen unterhalb von $x(\text{CoCp}_2) = 16 \%$ ein rein metallisches Verhalten erkennen, bei dem mit abnehmender Temperatur der Widerstand auf einen konstanten Wert absinkt, bevor die Probe bei T_c in die supraleitende Phase übergeht. Bereits mit einem Interkalationsgrad von $x \approx 20 \%$ kann man eine starke Ladungsdichtewelle bei $T_{\text{CDW}1} \approx 100 \text{ K}$ erkennen. Interkaliert man das Probensystem weiter, so scheint eine zweite schwächere Ladungsdichtewelle bei $T_{\text{CDW}2} \approx 200 \text{ K}$ zu wachsen. Eine Messung entlang der kristallographischen c -Achse von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da die verwendeten Kristalle nicht die nötige Mindestgröße hatten, um sie nach Kapitel 4.3 zu kontaktieren.

Im interkalierten Probensystem $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ lassen sich deutlich geringere Widerstandswerte bei Raumtemperatur finden als im Fall der 2H -Interkalationsverbindung (ab -Richtung). In Abbildung 27 ist der spezifische Widerstand von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ in ab -Richtung gegen die Temperatur aufgetragen. Grundsätzlich lässt sich metallisches

Verhalten der Proben erkennen. Mit abnehmender Temperatur fällt der Widerstand auf einen konstanten Restwiderstand ab, bevor die Probe bei T_c supraleitend wird. Auch bei $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ lässt sich in elektrischen Transportmessungen entlang der kristallographischen ab -Richtung eine Ladungsdichtewelle bei $T_{\text{CDW}3} \approx 100$ K erkennen. Diese ist jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt, als dies in der 2H-Phase der Fall ist und ist für Interkalationsgrade unterhalb von $x \leq 13$ % zu beobachten. Bei höheren Interkalationsgraden ($x > 13$ %) konnte eine Ladungsdichtewelle nicht mehr nachgewiesen werden. Damit zeigt das Probensystem der 18R-Phase in ab -Richtung ein gegensätzliches Verhalten als das Probensystem der 2H-Phase.

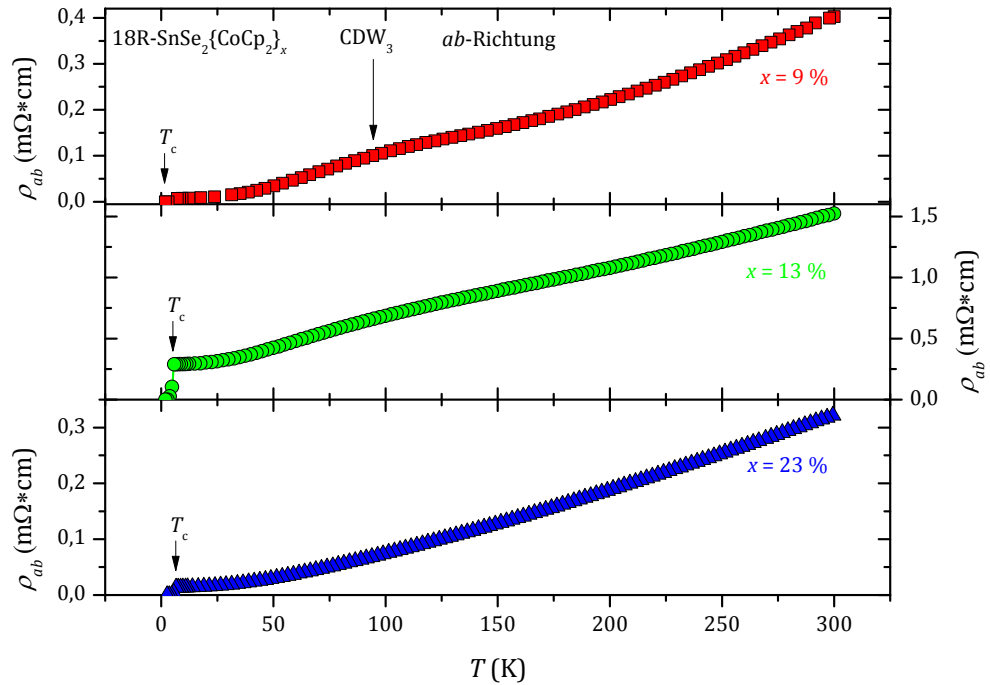


Abbildung 27. Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ mit Interkalationsgraden von $x = 9$ % (MH1403), $x = 13$ % (MH1397) und $x = 23$ % (MH1660). Die Proben wurden in ab -Richtung (parallel zu den Schichten) kontaktiert. Zur besseren Darstellung ist nur jeder fünfte Messpunkt aufgetragen.

In Abbildung 28 ist eine Auswahl der untersuchten Proben zu sehen, die in c -Richtung kontaktiert wurden. Im Gegensatz zur ab -Richtung in $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ zeigt die 18R-Phase entlang der kristallographischen c -Richtung über den gesamten Temperaturbereich zwischen T_c und 300 K ein halbleitendes Verhalten.

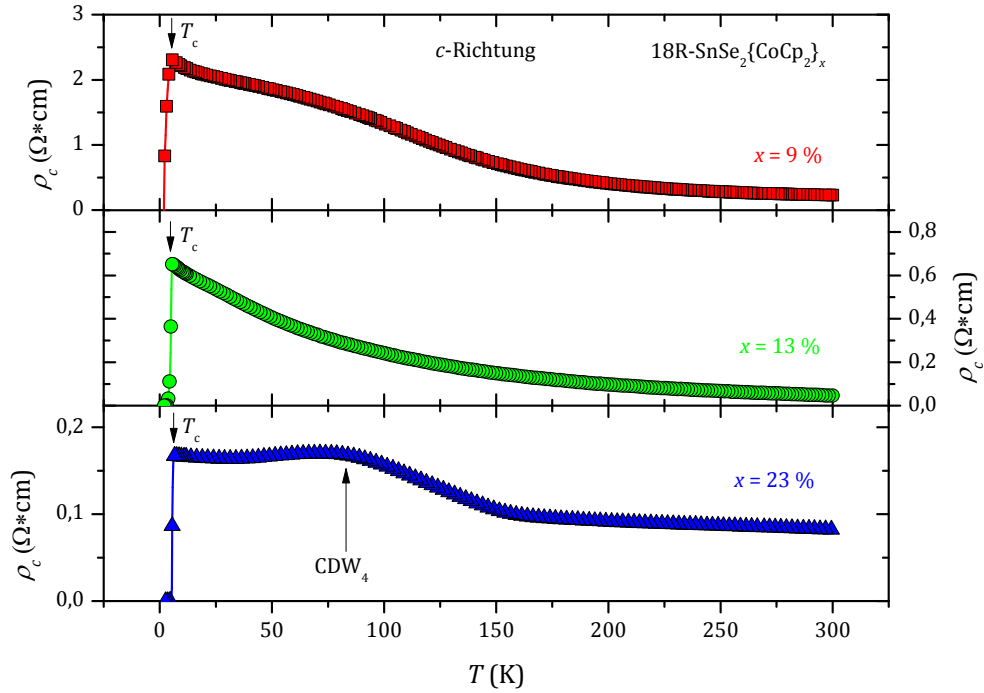


Abbildung 28. Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ mit Interkalationsgraden von $x = 9 \%$ (MH1403), $x = 13 \%$ (MH1397) und $x = 23 \%$ (MH1660). Die Proben wurden in c -Richtung (senkrecht der Schichten) kontaktiert. Zur besseren Darstellung ist nur jeder fünfte Messpunkt aufgetragen.

Auch hier ist für $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ eine Ladungsdichtewelle bei $T_{\text{CDW}4} \approx 80 \text{ K}$ zu erkennen. Diese tritt bereits bei einem Interkalationsgrad von $x = 9 \%$ auf. Bei einem mittleren Interkalationsgrad von $x = 13 \%$ ist diese nicht mehr zu erkennen, während sie bei höheren Interkalationsgraden von $x = 23 \%$ wieder deutlich zum Vorschein kommt. Eine Systematik lässt sich damit im Fall von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ entlang der kristallographischen c -Richtung nicht erkennen.

Betrachtet man den spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur ρ_{RT} (siehe dazu Abbildung 29), so kann man deutlich erkennen, dass in beiden polytypen Phasen der spezifische Widerstand in ab -Richtung (in den Schichten) einen deutlich geringeren Wert aufweist als in c -Richtung (gegen die Schichten). Mittelt man die gemessenen Widerstandsdaten bei $T = 300 \text{ K}$, so ergibt sich für die 2H-Phase ein Widerstandsverhältnis von $\bar{\rho}_c / \bar{\rho}_{ab}(2\text{H}) = 150,3 / 4,56 \approx 33$ bzw. $\bar{\rho}_c / \bar{\rho}_{ab}(18\text{R}) = 89,9 / 0,84 \approx 107$. Innerhalb der ab -Richtung zeigt sich bei $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ ein deutlich geringerer Widerstandswert (Faktor

≈ 5), als bei $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$. In c -Richtung fällt der Unterschied deutlich kleiner aus. Hier ist der spezifische Widerstand von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ um einen Faktor $\approx 1,7$ kleiner als in $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$.

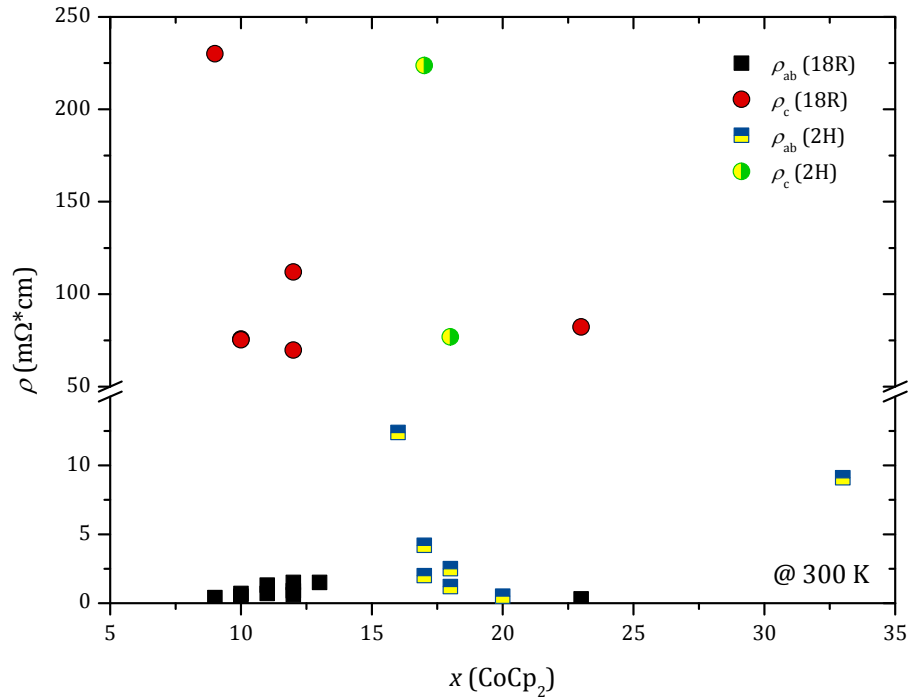


Abbildung 29. Spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ und $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ parallel (ab -Richtung) und senkrecht (c -Richtung) zu den Schichten in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x .

Ein derartiges Verhalten wurde auch in verwandten Schichtmaterialien wie z.B. in 2H-TaS_2 ($\rho_{ab}(300\text{K}) = 0,165 \text{ m}\Omega\text{cm}$; $\rho_c(300\text{K}) = 33 \text{ m}\Omega\text{cm}$; $\rho_c/\rho_{ab} = 200$) und $\text{TaS}_2\{\text{Pyridin}\}_{0,5}$ ($\rho_{ab}(300\text{K}) = 0,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$; $\rho_c(300\text{K}) = 20 \text{ }\Omega\text{cm}$; $\rho_c/\rho_{ab} = 66000$) beobachtet [127; 128]. Dabei wird die interkalierte Spezies um $\Delta c \approx 6 \text{ \AA}$ pro Schichtlücke aufgeweitet, was einer deutlich größeren Aufweitung entspricht als im Fall von interkaliertem Zinndiselenid und die deutlich stärkere Entkopplung der Schichten untereinander erklärt [128; 27].

2.3 Supraleitende Eigenschaften von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$

Bei der Interkalation von Cobaltocen in Zinndiselenid kann das Gastmolekül Cobaltocen ein Elektron in das Leitungsband des Wirtsgitters Zinndiselenid abgeben [129]. Durch diese Kombination eines Halbleiters (SnSe_2) mit einem Elektronen-Donor (CoCp_2) entsteht ein Hybridmaterial mit völlig neuen Materialeigenschaften, wie z. B. metallisches Widerstandsverhalten innerhalb der Schichten bei hohen Temperaturen (siehe dazu Kapitel 2.2) oder das Auftreten von Supraleitung bei Temperaturen unterhalb von $T_c \leq 7$ K. Auf diese supraleitenden Eigenschaften soll im folgenden Kapitel näher eingegangen werden. Dabei war es möglich, isotrope Messungen an polykristallinen Proben und anisotrope Messungen an einkristallinen, meist plättchenförmigen Proben durchzuführen. In den folgenden Kapiteln werden zunächst einige grundlegende supraleitende Eigenschaften beschrieben und im Anschluss auf das Probensystem $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ angewendet.

2.3.1 Grundlagen der Supraleitung

Vor etwas mehr als 100 Jahren (1908) gelang es Heike Kamerlingh Onnes Helium zu verflüssigen und damit Temperaturen bis zu $T = 4,2$ K zu erreichen [130; 131]. Damit war es Kamerlingh Onnes und seinen Mitarbeitern möglich, den Widerstand $\rho(T)$ von Metallen bis zu diesen tiefen Temperaturen zu messen. An Quecksilber konnte 1911 ein sprunghaftes Verschwinden des elektrischen Widerstandes kurz oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Helium gemessen werden [132; 133]. Dieses Verschwinden des elektrischen Widerstandes bei einer kritischen Temperatur T_c wird als Phasenübergang von einem normalleitenden Zustand in den supraleitenden Zustand charakterisiert. In den darauffolgenden Jahren konnte in zahlreichen Metallen wie z.B. in Niob ($T_c = 9,2$ K) oder Blei ($T_c = 7,19$ K) und in Metalllegierungen, meist mit Niob-Bestandteil (z.B. Nb_3Sn : $T_c = 18$ K [1] oder Nb_3Ge : $T_c = 23,2$ K [2]) Supraleitung gefunden werden [134; 135; 136]. Durch die Entwicklung der BCS-Theorie durch Bardeen, Cooper und Schrieffer war es möglich, Supraleitung quantenmechanisch zu beschreiben [137; 138]. Einen großen Fortschritt bei der Steigerung von T_c verzeichneten Bednorz und Müller mit der Entdeckung der oxidischen Supraleiter (auch Cupratsupraleiter genannt) wie z. B. La-Ba-Cu-O mit einer supraleitenden Sprungtemperatur von $T_c = 35$ K [15]. In den folgenden Jahren konnten verwandte Verbindungen gefunden werden, die eine kritische Temperatur weit oberhalb

von flüssigem Stickstoff besitzen wie $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ mit einem $T_c = 133 \text{ K}$ [139]. Erst kürzlich konnten neue Stoffklassen wie MgB_2 ($T_c = 39 \text{ K}$ [20]) oder die Eisen-Pniktid-Verbindungen ($\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit $T_c = 38 \text{ K}$ [140]) entdeckt werden. Alle Verbindungen haben einen schichtförmigen und damit stark anisotropen Charakter gemeinsam, der sich auch in den supraleitenden Eigenschaften widerspiegelt.

2.3.1.1 Der Meissner-Effekt

Supraleiter zeigen nicht nur ein Verschwinden des elektrischen Widerstandes, sondern sind auch perfekte Diamagnete mit einer Volumenssuszeptibilität von $\chi_v(\text{SI}) = -1$. Diese Eigenschaft wurde durch Meissner und Ochsenfeld gefunden [141], als sie in einem kleinen äußeren Magnetfeld Zinn und Blei unterhalb von T_c abkühlten. Anders als es von gewöhnlichen Metallen zu erwarten ist (bei denen das Magnetfeld durch das Material hindurch dringt) werden bei einem Supraleiter (Typ I) die Feldlinien des Magnetfeldes vollständig aus der Probe verdrängt, wenn er sich in der supraleitenden Phase befindet. Dieser Effekt wurde nach ihren Entdeckern benannt und ist in Abbildung 30 verdeutlicht.

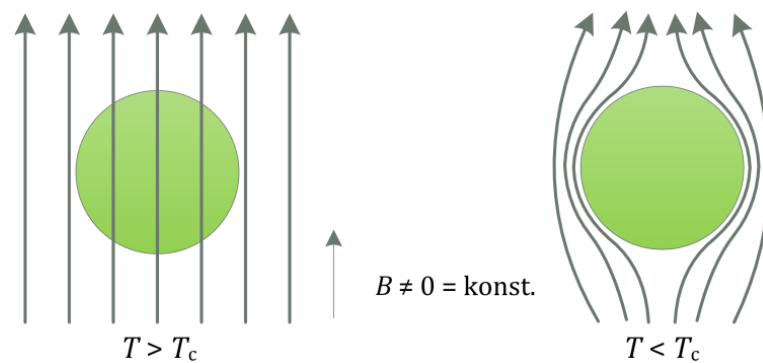


Abbildung 30. Meissner Effekt eines Supraleiters. Die magnetischen Feldlinien werden aus dem Supraleiter unterhalb von T_c bei einem konstanten äußeren Magnetfeld verdrängt (rechts).

2.3.1.2 Supraleitung 1. und 2. Art

Man unterscheidet zwei Arten von Supraleitern: Typ I und Typ II Supraleiter.

In Supraleitern erster Art werden Magnetfelder bis zu einem kritischen Magnetfeld B_c vollständig aus dem Supraleiter verdrängt. Der Supraleiter befindet sich in der Meissner-Phase. Wird das kritische Magnetfeld B_c überschritten, bricht die Supraleitung zusammen.

Ein Typ II Supraleiter besitzt in der Regel ebenfalls eine Meissner-Phase mit den oben genannten Eigenschaften. Erreicht man eine untere kritische Magnet-Feldstärke von B_{c1} , so bricht die Supraleitung nicht sofort vollständig zusammen, sondern es dringt magnetischer Fluss in Form von quantisierten Flussschläuchen in die Probe ein. Diese Flussquanten besitzen einen normalleitenden Kern und es kann ihnen ein Wert von

$$\Phi = \frac{h}{2e} = 2,0678 \cdot 10^{-15} [\text{Tm}^2] \quad (2.9)$$

zugeordnet werden. In Abbildung 31 ist eine Gegenüberstellung der B - T -Phasendiagramme für Supraleiter erster und zweiter Art gezeigt.

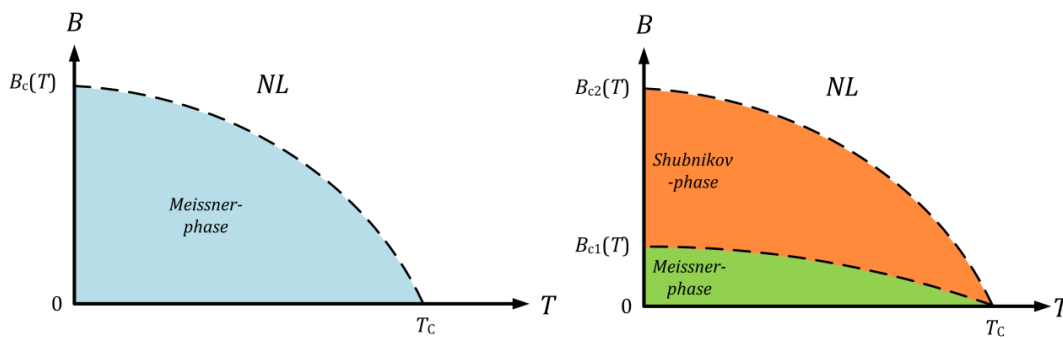


Abbildung 31. Schematische Darstellung des B - T -Phasendiagramms eines (links) Typ I Supraleiters und (rechts) eines Typ II Supraleiters.

Im Rahmen der Ginzburg-Landau Theorie [142] leitet sich der Ginzburg-Landau-Parameter κ ab. Mit ihm kann man einen numerischen Wert zur Unterscheidung von Typ I und Typ II Supraleitern finden. Nach Abrikosov [143] gilt:

$$\begin{aligned}\kappa &< \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{für Typ I Supraleiter} \\ \kappa &> \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{für Typ II Supraleiter}\end{aligned}\tag{2.10}$$

Dabei steht $\kappa = \lambda/\xi_{\text{GL}}$ für das Verhältnis aus der Londonschen Eindringtiefe λ und der Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ_{GL} in einem isotropen Supraleiter.

Betrachtet man den Fall eines anisotropen Supraleiters wie im Fall von Schichtsystemen, so erhält man auch für den Ginzburg-Landau-Parameter κ zwei unterschiedliche Ausdrücke für die parallele und senkrechte Ausrichtung des äußeren Magnetfeldes zu den Schichten (ab -Ebene). Nach Schwall *et al.* erhält man [144]

$$\kappa_{\perp} = \frac{\lambda_{\parallel}}{\xi_{\parallel}}\tag{2.11}$$

$$\kappa_{\parallel} = \left(\frac{\lambda_{\parallel}\lambda_{\perp}}{\xi_{\parallel}\xi_{\perp}} \right)^{1/2}\tag{2.12}$$

Dabei steht κ_{\perp} für den Ginzburg-Landau-Parameter, wenn das angelegte äußere Magnetfeld B parallel zur c -Richtung des Kristalls angelegt ist (also $B \perp ab$ -Ebene). Der Ginzburg-Landau-Parameter κ_{\parallel} steht für den Fall, wenn das angelegte äußere Magnetfeld B senkrecht zur c -Richtung (also $B \parallel ab$ -Ebene) angelegt ist. Die Nomenklatur der Kohärenzlänge ξ und der Londonschen Eindringtiefe λ wurde ebenfalls in dieser Form vorgenommen. In Abbildung 32 ist eine schematische Darstellung gezeichnet, wie sich ein Schichtsupraleiter in einem äußeren Magnetfeld verhält [145; 144].

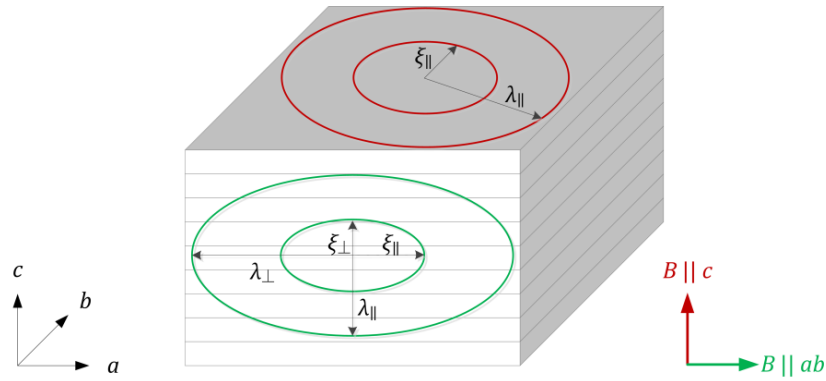


Abbildung 32. Schematische Struktur der Abschirmströme in einem schichtförmigen Supraleiter. Dabei ist das äußere Magnetfeld (rot) parallel zur c -Richtung und (grün) senkrecht zur c -Richtung angelegt. Als Vorlage diente [145; 144].

Ist das äußere Magnetfeld senkrecht zu den Schichten (parallel zur z -Richtung) angeordnet, verhält sich der Schichtsupraleiter wie ein gewöhnlicher anisotroper Supraleiter. In diesem Fall werden in den Schichten die Abschirmströme induziert. Legt man das äußere Magnetfeld parallel zu den Schichten (senkrecht zur z -Richtung) an, erhält man durch unterschiedliche Stromdichten der Abschirmströme anisotrope Eindringtiefen und Kohärenzlängen.

2.3.1.3 Beschreibung von B_{c1} in Schichtsupraleitern

Das untere kritische Feld B_{c1} kann als die Größe des Magnetfeldes angesehen werden, bei der ein erster Fluss in die Probe eindringt. Durch die starke Anisotropie der Schichtsysteme muss man zwei Grenzfälle unterscheiden. Den Fall in dem das äußere Magnetfeld senkrecht zu den Schichten (c -Richtung) und parallel zu den Schichten (ab -Richtung) angelegt wird. Mit Hilfe des anisotropen Ginzburg-Landau-Modells erhält man für die unteren kritischen Felder nach [146]

$$B_{c1,\perp}(T) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{||}^2} \ln\left(\frac{\lambda_{||}}{\xi_{||}}\right) \quad (2.13)$$

$$B_{c1,\parallel}(T) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{\perp}\lambda_{||}} \ln\left(\frac{\lambda_{||}}{d}\right). \quad (2.14)$$

Dabei steht $B_{c1,\perp}$ ($B_{c1,\parallel}$) für das untere kritische Feld, wenn das äußere Magnetfeld senkrecht (parallel) zu den ab -Schichten angelegt wird. Die Temperaturabhängigkeit der unteren kritischen Felder ist in $\lambda = \lambda(T)$, $\xi = \xi(T)$ und damit auch in $\kappa = \kappa(T)$ enthalten. Da die Magnetisierungsmessungen zur Bestimmung von B_{c1} im Rahmen dieser Arbeit bei einer Temperatur von $T = 2$ K durchgeführt wurden, wird mit der phänomenologischen Gleichung [138]

$$B_{c1}(T) = B_{c1}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.15)$$

$B_{c1}(2\text{K})$ auf $B_{c1}(0\text{K})$ approximiert. \bar{d} ist dabei der mittlere Schichtabstand, den man erhält, wenn man eine mittlere Aufweitung der Schichten durch die Interkalation annimmt. Für den Fall von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ mit neun Schichten SnSe_2 und entsprechend neun Lücken, ergibt sich der mittlere Schichtabstand zu

$$\bar{d} = \frac{c^{1-9}}{9} . \quad (2.16)$$

Dabei ist c^{1-9} die aufgeweitete c -Achse für 1-9 aufgeweitete Schichten (je nach Interkalationsgrad). c^{1-9} und der dazugehörige Interkalationsgrad ist Tabelle 4 zu entnehmen.

2.3.1.4 Beschreibung von B_{c2} in Schichtsupraleitern

Besonders in einem anisotropen Supraleiter ist das obere kritische Feld B_{c2} stark von der Richtung des angelegten äußeren Magnetfeldes abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die oberen kritischen Magnetfelder parallel und senkrecht zu den Schichten bestimmt werden. Als theoretisches Modell liegt das anisotrope Ginzburg-Landau-Modell für ein 3D-System vor. Zur Vereinfachung wird nicht die vollständige Winkelabhängigkeit betrachtet, sondern nur die beiden Grenzfälle mit $B \parallel ab$ -Ebenen und $B \perp ab$ -Ebenen. So erhält man für das obere kritische Magnetfeld $B_{c2,\perp}$ mit einem äußeren Magnetfeld senkrecht zu den ab -Ebenen

$$B_{c2,\perp}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2} \quad (2.17)$$

und für das obere kritische Feld $B_{c2,\parallel}$ mit einem äußeren Magnetfeld parallel zu den ab -Ebenen [145]

$$B_{c2,\parallel}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\perp}\xi_{\parallel}}. \quad (2.18)$$

Die Temperaturabhängigkeit der oberen kritischen Felder ist in diesem Fall in $\xi_i = \xi_i(T)$ enthalten. Aus dem Experiment kann lediglich ein $B_{c2}(T = 1,8 \text{ K})$ bestimmt werden. Um $B_{c2}(T = 1,8 \text{ K})$ auf $T = 0 \text{ K}$ zu extrapolieren, wird das B - T -Phasendiagramm mit der WHHM-Theorie (**Werthammer**, **Helfand**, **Hohenberg** und **Maki**) auf $T = 0 \text{ K}$ extrapoliert [147; 148; 149]. Dabei werden paramagnetische Streuzentren ebenso wie auch Spin-Bahn-Streuung berücksichtigt. Eine genauere Erklärung gibt auch [150].

2.3.1.5 Anisotropie und effektive Dimensionalität

Allgemein beschreibt man das Anisotropieverhalten von Schichtsupraleitern durch das Verhältnis der Kohärenzlänge parallel und senkrecht zu den Schichten. In der Regel ist die Kohärenzlänge parallel dabei größer als ihre senkrechte Komponente. Bei gleichem Temperaturverhalten der Kohärenzlängen ergibt ihr Verhältnis mit

$$\frac{\xi_{\parallel}(T)}{\xi_{\perp}(T)} \equiv \varepsilon \quad (2.19)$$

einen konstanten Wert ε , der auch mit

$$\frac{\lambda_{\parallel}(T)}{\lambda_{\perp}(T)} \equiv \varepsilon \quad (2.20)$$

über die Londonsche Eindringtiefe λ_{\parallel} und λ_{\perp} erhalten werden kann.

Die anisotropen Kohärenzlängen spielen auch bei der Betrachtung der Dimensionalität eine wichtige Rolle. Geht man von einem gleichmäßig aufgebauten Schichtsupraleiter mit dem Schichtabstand d aus, so kann die Supraleitung in der Nähe von T_c durch Fluktuationen

verursacht werden und man kann zwei Grenzfälle oberhalb von T_c (im normalleitenden Zustand) betrachten. Diese sind in Abbildung 33 schematisch dargestellt.

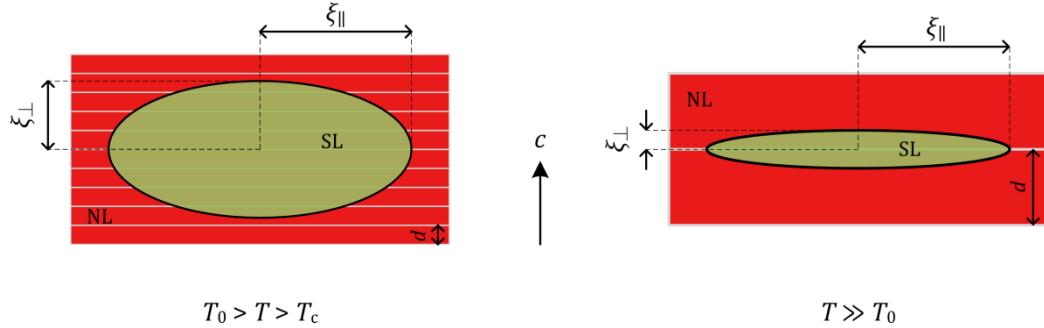


Abbildung 33. Schematische Darstellung eines Querschnittes eines Schichtsupraleiters mit Schichtabstand d (links) oberhalb und (rechts) unterhalb der Übergangstemperatur T_0 in der normalleitenden Phase, sehr nahe an T_c . Als Vorlage diente [145].

Für den Fall, dass die Kohärenzlänge wesentlich größer als der Schichtabstand d ist ($\xi_{\perp} \gg d$), kann man das Probensystem als einen anisotropen 3D-Supraleiter (bulk-Supraleiter) betrachten, in dem mehrere benachbarte Schichten zusammen aufgrund von Fluktuationen in den supraleitenden Zustand übergehen. Der supraleitende Bereich kann über mehrere Schichten hinweg mit anderen/benachbarten Schichten wechselwirken. Ist die Kohärenzlänge ξ_{\perp} dagegen deutlich kleiner, als der Schichtabstand d (falls die Temperatur ansteigt, d.h. $T \rightarrow \infty$), kann man das Probensystem als einen 2D supraleitenden dünnen Film betrachten. In diesem Fall kann eine supraleitende Schicht, eingebettet zwischen normalleitenden Schichten, nicht mit benachbarten Schichten in Wechselwirkung treten und kann damit als völlig entkoppelt angesehen werden. Es ist also ein Übergang der zwei oben beschriebenen Szenarien bei einer Temperatur T_0 zu erwarten, wenn

$$\xi_{\perp}(T_0) = \frac{d}{2} \quad (2.21)$$

die doppelte Kohärenzlänge senkrecht zu den Schichten genau einem Schichtabstand entspricht.

Betrachtet man die Probe unterhalb von T_c im supraleitenden Zustand (in einem kleinen äußeren Magnetfeld), so kann man den Radius eines Flussschlauches (ellipsenförmig) mit $\sqrt{2}\xi_{\parallel}(T)$ angeben (siehe dazu Abbildung 34). In der Regel ist dabei Nahe an T_c die Kohärenzlänge $\xi_{\perp}(T)$ wesentlich größer als ein Schichtabstand d bzw. auch größer als eine Einheitszelle.

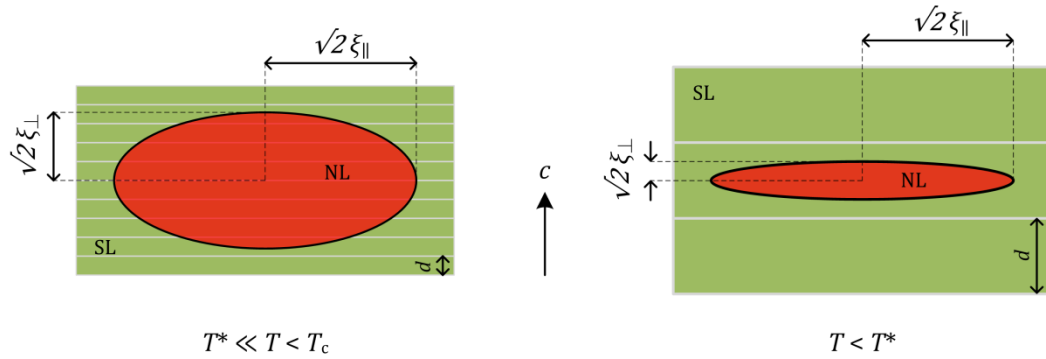


Abbildung 34. Schematische Darstellung eines Querschnittes eines Schichtsupraleiters mit Schichtabstand d (links) oberhalb und (rechts) unterhalb der Übergangstemperatur T^* in der supraleitenden Phase. Als Vorlage diente [145].

Auch hier kann man eine Übergangstemperatur T^* festlegen, wenn

$$\xi_{\perp}(T^*) = \frac{d}{\sqrt{2}} \quad (2.22)$$

gilt. Bei T^* findet ein Übergang eines 3D-bulk-Supraleiters hin zu einem überwiegend 2D-Supraleiters statt. Kühlt man die Probe unterhalb von T^* ab, so ist der Querschnitt der Flussschläuche wesentlich kleiner (in der Regel kleiner als die Einheitszelle des Supraleiters) und die Fluktuationen der Probe verhalten sich wie in einem dünnen supraleitenden Film der Dicke d . Zusammenfassend kann man den Temperaturbereich um die supraleitende Übergangstemperatur T_c mit folgendem Schema darstellen.

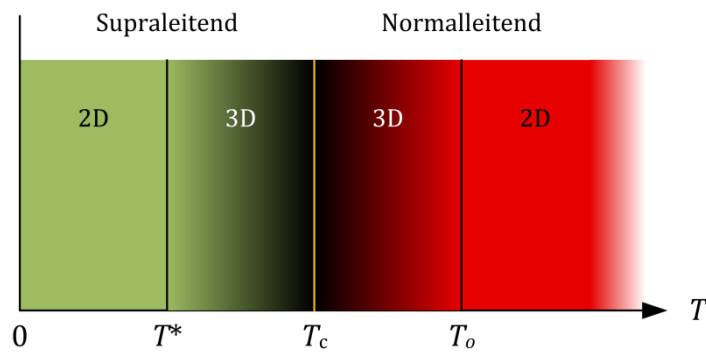


Abbildung 35. Schematische Darstellung der verschiedenen supraleitenden Phänomene im Bereich um T_c . Als Vorlage diente [145].

Bei der Betrachtung des Grenzbereiches sehr nahe um T_c verhält sich ein Schichtsupraleiter häufig wie ein 3D-bulk-Supraleiter. Entfernt man sich von T_c zu tiefen Temperaturen, so verändern sich die supraleitenden Eigenschaften kontinuierlich mit fallender Temperatur hin zu einem 2D-Schichtsupraleiters. Erhöht man die Temperatur oberhalb von T_c über die Übergangstemperatur T_o , so nimmt der Supraleiter den Charakter eines dünnen supraleitenden Filmes an, dessen supraleitende Bereiche vollständig entkoppelt sind.

2.3.2 Allgemeine supraleitende Eigenschaften und die Bestimmung der kritischen Temperatur T_c

In Abbildung 36 ist exemplarisch der supraleitende Übergang von polykristallinen $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ (MH1722) dargestellt. Die Probe wurde zunächst ohne äußeres Magnetfeld auf eine Temperatur von $T = 2\text{ K}$ abgekühlt. In einem äußeren Magnetfeld von $B = 0,5\text{ mT}$ wird die Probe zu höheren Temperaturen gemessen (zfc). Bei einer Temperatur von $T = 8\text{ K}$ wird die Probe ohne Veränderung des äußeren Magnetfeldes zu tiefen Temperaturen gemessen (fc). Eine genauere Beschreibung der zfc-fc-Messzyklen ist Abbildung 63 zu entnehmen.

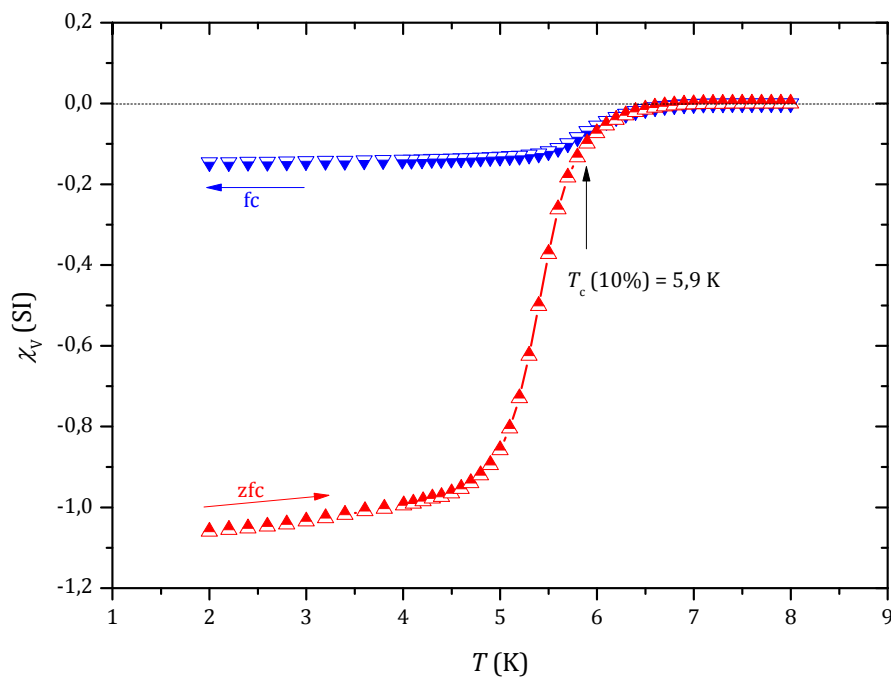


Abbildung 36. Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur zeigt den supraleitenden Phasenübergang von polykristallinen $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ (MH1722) in einem äußeren Magnetfeld von $B = 0,5\text{ mT}$. Der Messzyklus der zfc- und fc-Messungen wurde nach der Beschreibung in Abbildung 63 durchgeführt.

Die Bestimmung der Suszeptibilität in SI-Einheiten erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\chi(\text{SI}) = \frac{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot (1 - N)}{m \cdot B} \cdot M(\text{emu}) \quad (2.23)$$

Dabei steht M für die Magnetisierung, m für die Masse, B für das effektive äußere Magnetfeld, N für den Entmagnetisierungsfaktor und ρ für die Dichte. Der Entmagnetisierungsfaktor spielt bei Messungen mit $B \perp$ zu den ab -Ebenen eine Rolle wie es in Abbildung 37 dargestellt ist und wurde experimentell nach der Methode in Kapitel 4.2.6 zu $N \approx 0,78$ für $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bestimmt. Für Messungen mit $B \parallel$ zu den ab -Ebenen und bei polykristallinen Proben ist der Entmagnetisierungsfaktor nicht berücksichtigt.

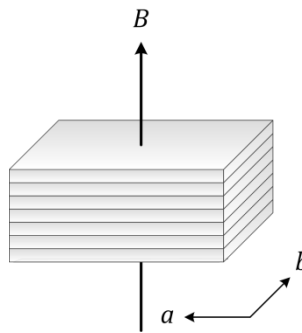


Abbildung 37. Externes Magnetfeld B senkrecht zu den ab -Ebenen angelegt.

Für die Bestimmung der Dichte wurden die Ergebnisse der Röntgendiffraktionsstudien und der ICP-Analytik herangezogen. Für die 18R-Phase kann man mit dem Zusammenhang

$$\rho(18R) = \frac{m}{V} = \frac{9 \cdot (M_{\text{SnSe}_2} + x \cdot M_{\text{CoCp}_2})}{N_A \cdot a \cdot b \cdot c^{1-9} \cdot \sin 120^\circ} \quad (2.24)$$

die Dichte berechnen. Dabei gibt M die molare Masse an, x den Anteil an CoCp_2 , N_A ist die Avogadrokonstante und a , b , und c^{1-9} sind die Zellparameter der interkalierten Probe bei ein bis neun aufgeweiteten Schichten (siehe dazu auch Tabelle 4). Die Zellparameter a und b wurden von der nicht interkalierten Verbindung übernommen. Der Faktor 9 kommt von neun vorhandenen Doppelschichten/Lücken im 18R-Molekül, die durch Cobaltocen aufgeweitet werden können.

Anzahl der interkalierten Schichten	a (Å)	b (Å)	c ¹⁻⁹ (Å)	v (Å ³)	Interkalationsgrad (%)
1			60,560	879,879	0 - 3,66
2			65,912	957,639	3,67 - 7,33
3			71,264	1035,398	7,34 - 11,0
4			76,616	1113,158	11,01 - 14,66
5	3,8117	3,8117	81,968	1190,917	14,67 - 18,33
6			87,320	1268,677	18,34 - 22,0
7			92,672	1346,436	22,01 - 25,66
8			98,024	1424,196	25,67 - 29,33
9			103,376	1501,955	29,34 - 33,0

Tabelle 4. Änderung des Zellvolumens von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bei der Interkalation von CoCp_2 . Die Zellparameter a und b wurden aus der EK-Messung der Muttersubstanz entnommen. Der Zellparameter c^{1-9} entspricht dem Zellparameter bei ein bis neun aufgeweiteten Schichten in der Einheitszelle.

Dabei wird beim Berechnen der Dichte stets davon ausgegangen, dass die Schichten nacheinander befüllt werden, d.h. zunächst eine Schicht aufgeweitet wird und vollständig mit CoCp_2 befüllt wird, dann eine zweite Schicht aufgeweitet wird usw., bis schließlich alle neun Schichten aufgeweitet und mit Cobaltocen befüllt sind. Dabei stellt der maximal mögliche Interkalationsgrad eine Obergrenze dar. Dieser kann durch die benötigte Fläche des Cobaltocens in den Schichten der Muttersubstanz abgeschätzt werden. Dabei kann man von zwei verschiedenen Anordnungen des Cobaltocens zwischen den Schichten des Dichalkogenides ausgehen (parallel oder senkrecht der C_5 -Achse zu den ab -Ebenen der Schichtverbindung wie es in Abbildung 38 links dargestellt ist). Durch die unterschiedlichen Ausdehnungen der Van-der-Waals-Radien ergeben sich zwei unterschiedliche maximale Interkalationsgrade. Die Bestimmung der Van-der-Waals-Ausdehnungen erhält man aus den Bindungsabständen und der Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Van-der-Waals-Dimensionen von O'Hare *et al.* übernommen [52]. Diese sind Abbildung 38 zu entnehmen. Für die Berechnungen der Flächenabschätzungen wurde Cobaltocen als zylinderförmiger Körper angenommen und in das Verhältnis der ab -Ebene der Einheitszelle gesetzt. Eine Übersicht gibt Tabelle 5.

Substanz	Fläche (\AA^2)	Maximaler Interkalationsgrad (%)
SnSe_2	12,57	-
CoCp_2 (C_5 parallel ab-Ebene)	37,94	33,1
CoCp_2 (C_5 senkrecht ab-Ebene)	35,68	35,2

Tabelle 5. Durch Flächenvergleich ermittelte maximale Interkalationsgrade.

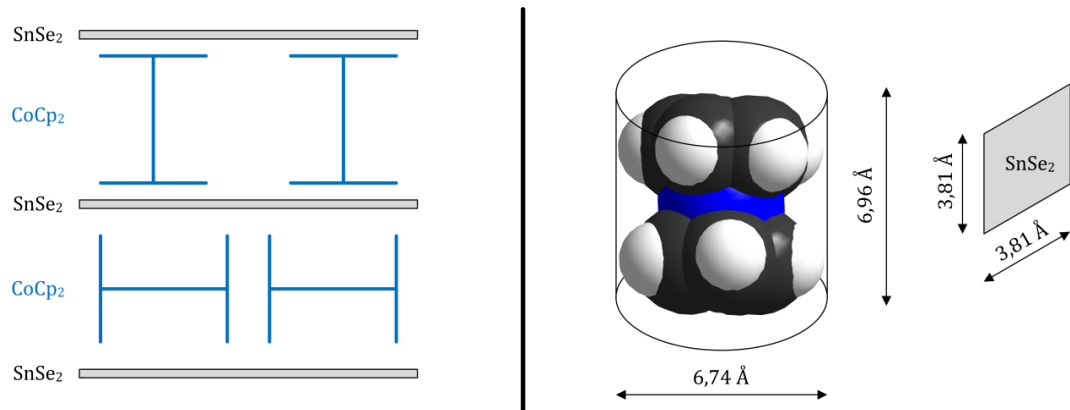


Abbildung 38. Mögliche Anordnungen von Cobaltocen in den SnSe_2 -Schichten (links) und Flächenverhältnis von Cobaltocen zu der ab -Ebene einer Einheitszelle in SnSe_2 (rechts).

Die Abschätzung der Flächen und deren Vergleich setzt voraus, dass sich die CoCp_2 -Moleküle lückenlos und systematisch nebeneinander anordnen und das Wirtsmaterial keinerlei Fehlordnung zeigt, was zu nicht interkalierten Bereichen führen könnte. Daher können die ermittelten Werte als eine absolute Obergrenze der maximal möglichen Interkalation angesehen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher ein maximaler Interkalationsgrad von $x = 33 \%$ CoCp_2 angenommen, da sich dieser Wert auch experimentell wiederfinden lässt (siehe dazu Kapitel 4.3).

Für die Dichte hat dies zur Folge, dass mit ansteigendem CoCp_2 -Gehalt die Dichte linear zunimmt, bis die maximale Befüllung erreicht ist. Wenn eine neue Schicht aufgeweitet werden muss, macht die Dichte einen Sprung (aufgrund des vergrößerten Zellvolumens). Dieses Verhalten ist in Abbildung 39 für einen Interkalationsgrad zwischen $0 \% < x < 35 \%$

dargestellt. Da die erhaltene Stufenfunktion nur einer Modellvorstellung entspricht, wurde diese im Anschluss mit einem Polynom 4. Grades angepasst. Die verwendeten Parameter sind Abbildung 39 zu entnehmen. Für die folgenden Auswertungen, kann die Dichte mit

$$\rho_{18R}(x) = 5,490 - 0,051 \cdot x - 0,0015 \cdot x^2 + 5,572E^{-5} \cdot x^3 - 1,950E^{-7} \cdot x^4 \quad (2.25)$$

berechnet werden, wobei der Interkalationsgrad x in % anzugeben ist.

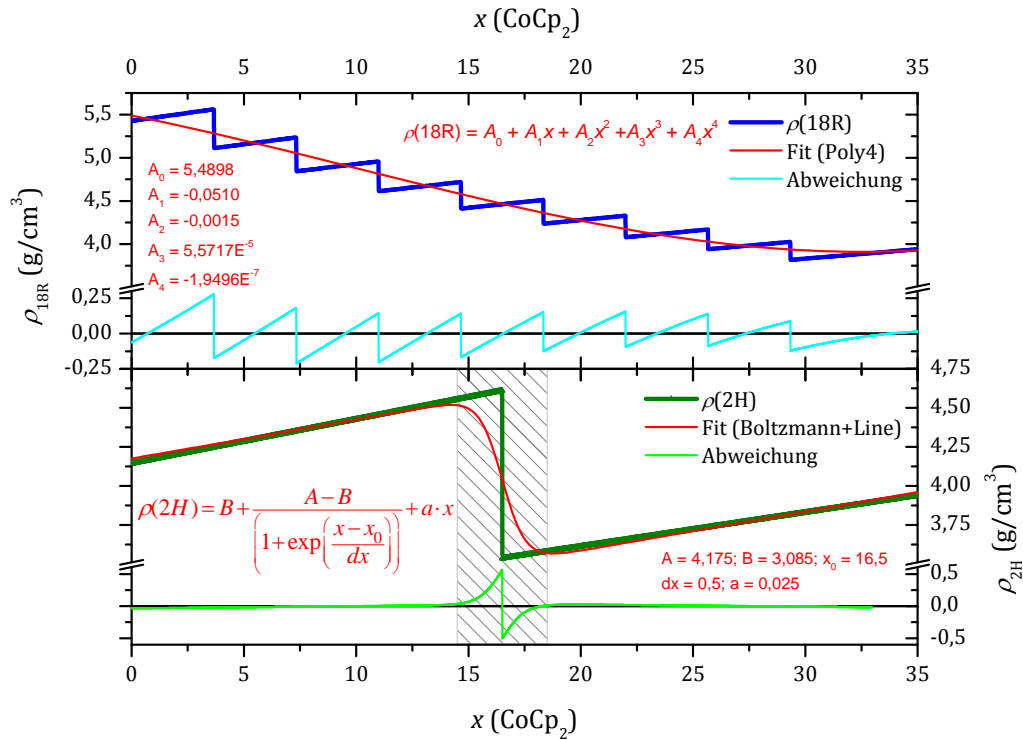


Abbildung 39. Das Verhalten der Dichte von interkaliertem 18R-SnSe₂{CoCp₂}_x (oben) und 2H-SnSe₂{CoCp₂}_x (unten) und die dazugehörigen Anpassungen (rot). Zudem sind die Abweichungen der Anpassungen gezeigt.

Die Dichte der 2H-Verbindung kann man mit

$$\rho(2H) = \frac{m}{V} = \frac{2 \cdot (M_{\text{SnSe}_2} + x \cdot M_{\text{CoCp}_2})}{N_A \cdot a \cdot b \cdot c^{1-2} \cdot \sin 120^\circ} \quad (2.26)$$

berechnen.

Im Fall der 2H-Verbindungen nimmt die Dichtefunktion in Abhängigkeit des Interkalationsgrades einen etwas anderen Verlauf. Da Röntgenstudien (siehe Kapitel 2.1.3.5) gezeigt haben, dass die Interkalation der 2H-Phase von einer Stage-2-Verbindung in eine Stage-1-Verbindung übergeht, wurde auch bei der Berechnung der Dichte dieses Erkenntnis berücksichtigt und das Zellvolumen entsprechend angepasst. Im Fall einer Stage-2-Variante wurde angenommen, dass sich eine aufgeweitete Schicht mit einer nicht aufgeweiteten Schicht abwechselt. Dies führt zu einer c -Konstante von $c^2 = 11,4951 \text{ \AA} + 6,1351 \text{ \AA} = 17,6302 \text{ \AA}$ und $c^1 = 2c = 22,9902 \text{ \AA}$. Die dargestellte Anpassung wurde aus der Summe einer Boltzmann-Verteilung und einer Geraden erstellt. Dabei wurde im Bereich der Stufe ein sehr breiter, kontinuierlicher Bereich ($\Delta x = \pm 2 \%$) des Übergangs von Stage-2 nach Stage-1 angenommen. Aus der Anpassung kann man die Dichte für die folgenden Auswertungen mit

$$\rho_{2H}(x) = 3,085 + \frac{4,175 - 3,085}{\left(1 + \exp\left(\frac{x - 16,5\%}{0,5}\right)\right)} + 0,025 \cdot x \quad (2.27)$$

berechnen. Für die mit 19 % interkalierte Probe aus Abbildung 36 bedeutet dies mit Gleichung (2.27) eine Dichte von $\rho_{2H}(19 \%) = 3,57 \text{ g/cm}^3$. Mit dieser Dichte kann die Suszeptibilität in Abbildung 36 in SI-Einheiten zu $\chi(\text{SI}) \approx -1$ errechnet werden, wie es auch von einem typischen Bulk-Supraleiter zu erwarten ist. Oberflächensupraleitung kann damit ausgeschlossen werden. Die kritische Temperatur des supraleitenden Phasenübergangs beträgt in Abbildung 36 $T_c(10 \%) = 5,9 \text{ K}$ und wird durch einen Abfall von 10 % der Suszeptibilität der zfc-Messung festgelegt. Zusätzlich zu den Suszeptibilitätsmessungen wurden Widerstandsmessungen der Proben mit der in Kapitel 4.3 beschriebenen Methode zur Bestimmung der kritischen Sprungtemperatur herangezogen. Damit die Sprungtemperaturen aus den Widerstandsmessungen mit der erhaltenen Sprungtemperatur $T_c(10 \%)$ aus den Suszeptibilitätsmessungen vergleichbar werden, wird bei der Auswertung des spezifischen Widerstands die Temperatur benutzt, an dem der Widerstand auf 50 % seines Wertes vor dem Phasenübergang abfällt. Diese Temperatur wird im Folgenden als T_c bezeichnet. Ein derartiger Vergleich ist in Abbildung 40 dargestellt.

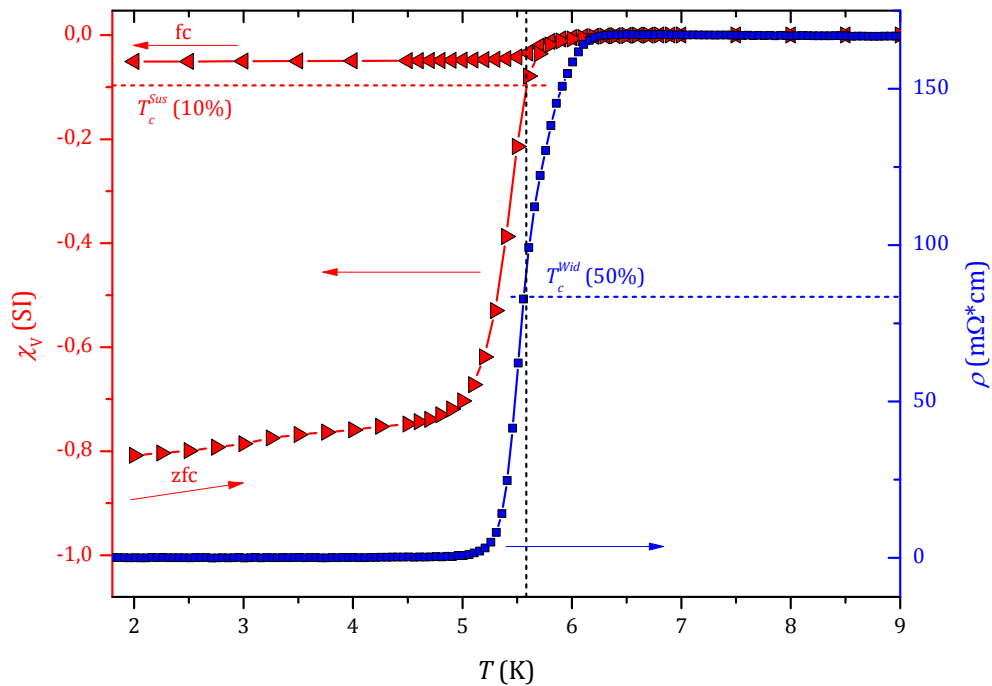


Abbildung 40. Bestimmung und Vergleich der Sprungtemperatur von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,23}$ (MH1397) aus der Suszeptibilitätsmessung (10 %-Abfall in $\chi(T)$; in $B = 0,2$ mT senkrecht zu der ab -Ebene) und aus den Widerstandsmessungen (50 %-Abfall in $\rho(T)$) zu $T_c = 5,6$ K.

Dabei wurde für den Vergleich eine Suszeptibilitätsmessung heran gezogen, die in einem sehr kleinen äußeren Magnetfeld von $B = 0,2$ mT durchgeführt wurde. Somit ergibt sich keine Verschiebung zur Widerstandsmessung, die ohne äußeres Magnetfeld aufgenommen wurde.

2.3.3 Das untere kritische Feld B_{c1} in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$

Um weitere charakteristische Parameter wie das untere kritische Feld B_{c1} eines Supraleiters zu bestimmen, wurden magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessungen mit dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen SQUID-Magnetometer MPMS-7 unternommen. Dabei wurde die Probe ohne äußeres Magnetfeld (effektives 0-Feld) auf eine Temperatur unterhalb von T_c abgekühlt und das äußere Magnetfeld variiert. Das untere kritische Feld wird aus der Neukurve der Magnetisierungskurve bestimmt (siehe dazu auch Kapitel 4.2.6). Es wurden sowohl Messungen an polykristallinen Proben, wie auch an einkristallinen

Proben parallel und senkrecht zu den ab -Ebenen durchgeführt. Beispielhaft ist in Abbildung 41 eine Messung einer polykristallinen Probe gezeigt. In Teilabbildung b) ist die gesamte Magnetisierungsmessung bis zu einem Magnetfeld von $B = 7$ T gezeigt. Eine vergrößerte Darstellung zeigt den irreversiblen Bereich in einem externen Magnetfeld zwischen $-150 \text{ mT} < B < 150 \text{ mT}$ des supraleitenden Signals in Teilabbildung a). In Abbildung 41c) ist die Neukurve zwischen $B = 0$ T und $B = 0,75$ mT in einer vergrößerten Darstellung gezeigt.

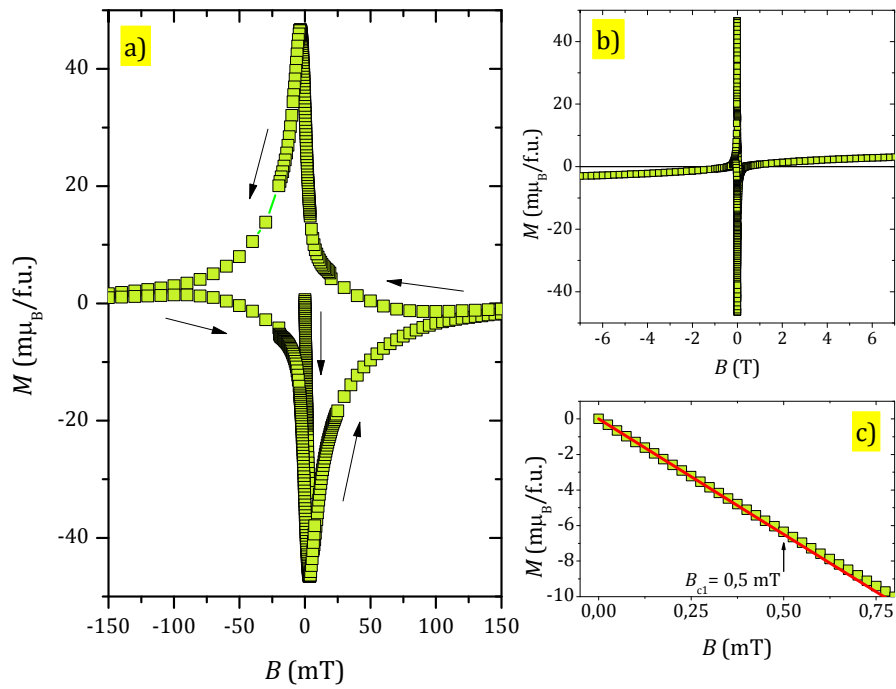


Abbildung 41. Magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessung bei $T = 2\text{K}$ in externen Magnetfeldern bis zu $B = 7$ T von polykristallinen $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ (MH1722). In Teilabbildung a) ist ein Ausschnitt zwischen $-150 \text{ mT} < B < 150 \text{ mT}$ gezeigt, in Teilabbildung b) ein Überblick über die gesamte Magnetisierungskurve bis $B = 7$ T und in Teilabbildung c) ist die Neukurve mit einem linearen Verlauf bis $B = 0,5$ mT dargestellt.

Die Bestimmung des unteren kritischen Feldes B_{c1} erfolgte mit Hilfe einer linearen Anpassung (siehe Abbildung 41c)) der ersten sechs aufgenommenen Punkte in einem äußeren Magnetfeld von $0 < B < 0,1$ mT. Die lineare Anpassung weicht von der Neukurve bei einem äußeren Feld von $B_{c1}(2\text{K}) = 0,5$ mT ab. Die in Kapitel 4.2.6 vorgestellte Methode der Bestimmung von B_{c1} ist nur möglich, wenn sehr kleine und genau einstellbare Magnetfelder angelegt werden können. Aus diesem Grund wurden alle Felder mit der in

Kapitel 4.2.4 vorgestellten TinyBee-Option in äußerst kleinen Magnetfeld-Abständen (hier: $\Delta B = 0,025$ mT) eingestellt. Mit Gleichung (2.15) kann das bestimmte untere kritische Feld $B_{c1}(2K)$ auf $T = 0$ K extrapoliert werden. Auffallend ist das äußerst geringe untere kritische Feld, das bereits bei kleinsten äußeren magnetischen Feldern eine Abweichung vom linearen Verlauf in der Magnetisierungskurve zeigt. Dieses Verhalten konnte auch bei anderen niederdimensionalen Supraleitern wie Sc_3CoC_4 oder SN_x gefunden werden und könnte ein Hinweis auf niederdimensionale Supraleitung sein [151; 152; 153].

In Abbildung 42 sind die unteren kritischen Felder bei $T = 2$ K in Abhängigkeit des Interkalationsgrades dargestellt. Dabei muss man zwischen einkristallinem Plättchen (Abbildung 42a) und b)) und feinem polykristallinem Pulver (Abbildung 42c)) unterscheiden. Die einkristallinen Plättchen konnten Dimensionen von bis zu 5 mm im Durchmesser annehmen. Nachdem diese großen Stücke meist nur im Falle der 18R-Phase entstehen, konnte überwiegend nur diese polytype Phase anisotrop charakterisiert werden. Dabei liegen die kritischen Felder B_{c1} senkrecht zu den ab -Schichten geringfügig höher als parallel zu den Schichten. Im Fall von polykristallinem Pulver wurde feines Material mit einer Körnung bis zu einem Durchmesser von $d < 0,5$ mm verwendet (Abschätzung mittels Lichtmikroskop). Die Orientierung kann in diesem Fall als isotrop angenommen werden.

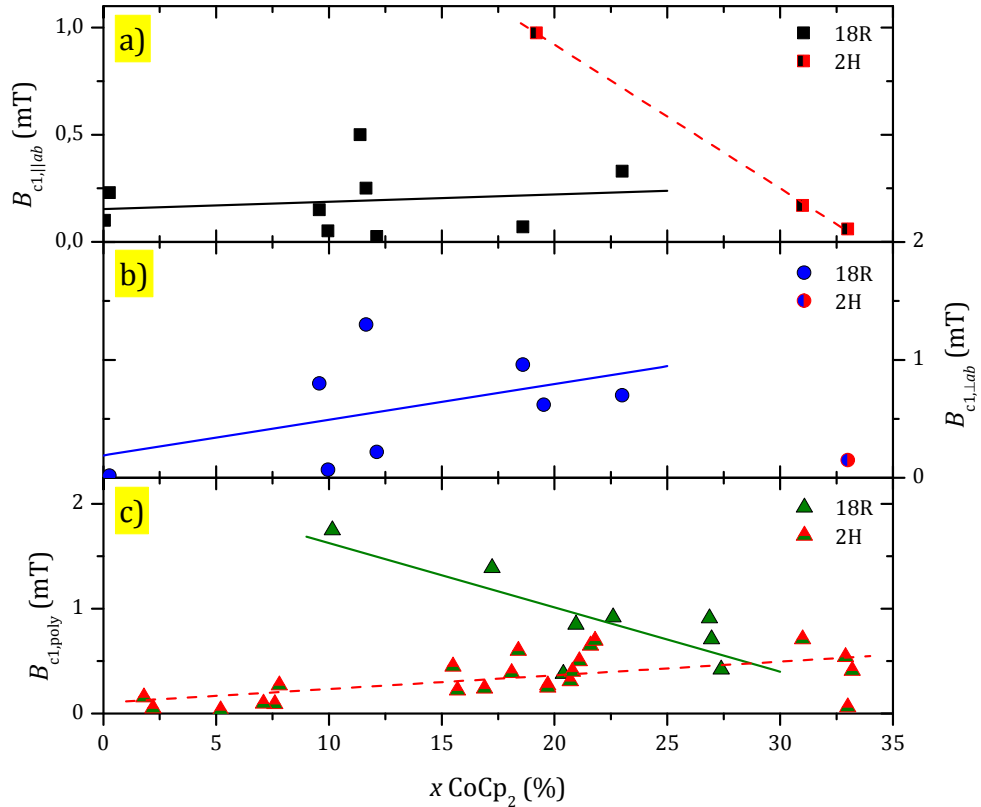


Abbildung 42. Untere kritische Magnetfelder B_{c1} bei $T = 2 \text{ K}$ in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x a) parallel zur ab -Ebene, b) senkrecht zur ab -Ebene und c) von polykristallinem Material. Die Geraden sind zur besseren Verdeutlichung eingezeichnet.

Auffallend am Probensystem $18\text{R-}/2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ ist, dass das untere kritische Feld B_{c1} maximal Werte bis zu 1,75 mT annimmt (siehe dazu Abbildung 42). Vergleicht man das untere kritische Magnetfeld B_{c1} mit anderen schichtförmig aufgebauten Proben, so stellt man fest, dass es sich um ein äußerst kleines unteres kritisches Feld handelt. In Tabelle 6 sind einige verwandte Schichtmaterialien mit den unteren kritischen Feldern von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ im Vergleich dargestellt. Dieser zeigt, dass in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bereits bei sehr geringen äußeren Magnetfeldern magnetischer Fluss in die Proben eindringt. Wie man auch aus den Röntgen-Diffraktionsstudien in Kapitel 2.1.3.5 erkennen kann, nimmt die Homogenität und damit auch die Kristallinität mit steigendem Interkalationsgrad zu. Dies spiegelt sich auch in B_{c1} der Pulverproben der 2H-Phase wieder, dessen Verlauf mit

steigendem Interkalationsgrad im Mittel zunimmt. Somit dringt der magnetische Fluss bei stark interkalierten $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bei höheren äußeren Magnetfeldern ein, als bei schwach interkalierten Proben. Dieses Verhalten ist im Falle von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ umgekehrt zu beobachten. Hier kann man einen Abfall von B_{c1} mit steigendem Interkalationsgrad erkennen. Bei geringen Interkalationsgraden ($x < \approx 10\%$) besitzt $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ einen sehr stark geordneten Zustand, der im Laufe der Interkalation aufgehoben wird und in einer gemeinsamen finalen Struktur von 2H- und $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ endet (siehe ebenfalls Kapitel 2.1.3.5). Diese Änderung spiegelt sich in B_{c1} von polykristallinem $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ wieder, indem mit steigendem Interkalationsgrad stetig neue Schichten aufgeweitet und befüllt werden. Der Zustand der Probe entspricht einer sehr inhomogenen Gesamtstruktur. Neben bereits sehr stark interkalierten Zonen im Kristall liegen auch Zonen mit einer geringen Interkalation vor. Somit erhält man eine Überlagerung verschiedener Interkalationsgrade mit unterschiedlichem B_{c1} . Dies wiederum lässt den linearen Bereich und damit das Verlassen der Meissner-Phase in der Magnetisierungskurve bei sehr kleinen äußeren Feldern abweichen. Gut zu erkennen ist für die polykristallinen 2H- und 18R- Verbindungen, dass sie in einem gemeinsamen unteren kritischen Feld B_{c1} von $B_{c1} \approx 0,5\text{ mT}$ enden (erkennbar durch die Überkreuzung in Abbildung 42c bei $x \approx 29\%$). Dies steht im Einklang mit den Röntgen-Diffraktionsstudien in Kapitel 2.1.3.5 und der Annahme einer gemeinsamen finalen-Phase, in der die Interkalation beider polytypen Phasen endet. Aus den erhaltenen unteren kritischen Feldern kann man mit Hilfe der Kohärenzlänge senkrecht zu den ab -Schichten mit Gleichung (2.13) und (2.14) die Londonschen Eindringtiefen berechnen. Diese sind in Abbildung 43 dargestellt und in Tabelle 30 aufgeführt.

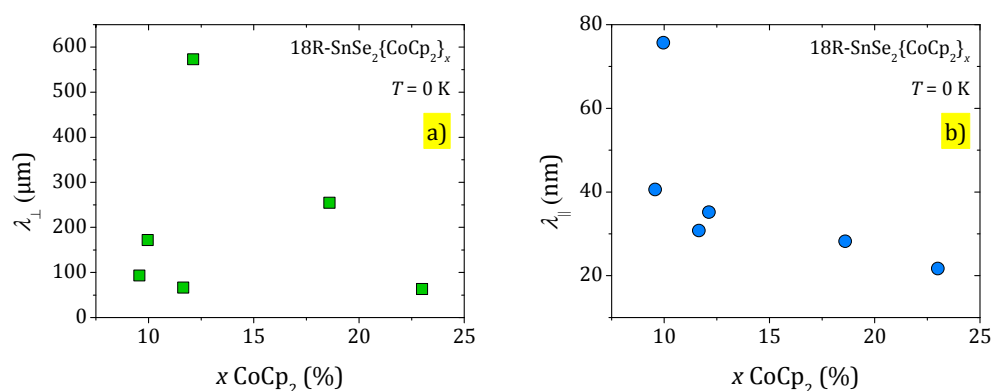


Abbildung 43. Londonsche Eindringtiefe von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ a) senkrecht und b) parallel zu den ab -schichten.

Die Londonsche Eindringtiefe parallel zu den Schichten nimmt dabei mit steigendem Interkalationsgrad ab. Dies kann man sich durch eine ansteigende Homogenität mit steigendem Interkalationsgrad erklären. Die Interpretation der Londonschen Eindringtiefen senkrecht zu den Schichten in Abhängigkeit des Cobaltocen-Gehaltes ist kaum möglich, da die Werte sehr stark voneinander abweichen. Die erhaltenen Eindringtiefen λ_\perp sind jedoch um einen Faktor ≈ 1000 größer, als dies für λ_\parallel der Fall ist. Vergleicht man dies mit verwandten interkalierten Metaldichalkogeniden wie z.B. mit $\text{TaS}_2(\text{Pyridin})_{0,5}$, so stimmen die Größenordnungen mit $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ gut überein (siehe Tabelle 6).

Verbindung	B_{c1} (0K) (mT)	λ_\perp (0K) (μm)	λ_\parallel (0K) (nm)	Quelle
$18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$	< 1,5	63-570	22-75	diese Arbeit
NbSe_2	4-19	230	69	[154; 155]
MgB_2	27-48		*85	[156; 157]
$\text{Cu}_{0,07}\text{TiSe}_2$	3-5	0,584	285	[158]
$\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$	2-4,5	1100	460	[159]
$\text{Cu}_{0,03}\text{TaS}_2$	4-13,5			[160]
$\text{TaS}_2(\text{Pyridin})_{0,5}$		100-500	130	[161; 162]

Tabelle 6. Übersicht der unteren kritischen Felder B_{c1} und Londonschen Eindringtiefen λ_\perp verschiedener ausgewählter Schichtverbindungen.

Durch die sehr kleinen unteren kritischen Felder B_{c1} und das daraus resultierende Pinning-Verhalten in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ kann man davon ausgehen, dass bei äußerst geringen magnetischen Feldern, magnetischer Fluss in die Probe eindringen und pinnen kann. Erste Versuche, die Bewegung der Flussschläuche mit Hilfe von zfc- und fc-Suszeptibilitätsmessungen zu beschreiben, wurden durch Müller *et al.* an $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ unternommen [163]. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde das Pinning-Verhalten mit Hilfe von temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen in sehr kleinen äußeren Magnetfeldern bis zu $B = 0,05$ mT untersucht. Dabei wurde die Probe zunächst ohne äußeres Magnetfeld auf eine Temperatur $T = 2$ K abgekühlt (Punkt A in Abbildung 44). Dort wird ein Magnetfeld von $B = 0,05$ mT angelegt und folgende Temperatur-Sequenz angewendet: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow H \rightarrow I \rightarrow J$

* Die Londonsche Eindringtiefe wurde anhand von polykristallinen Proben ermittelt

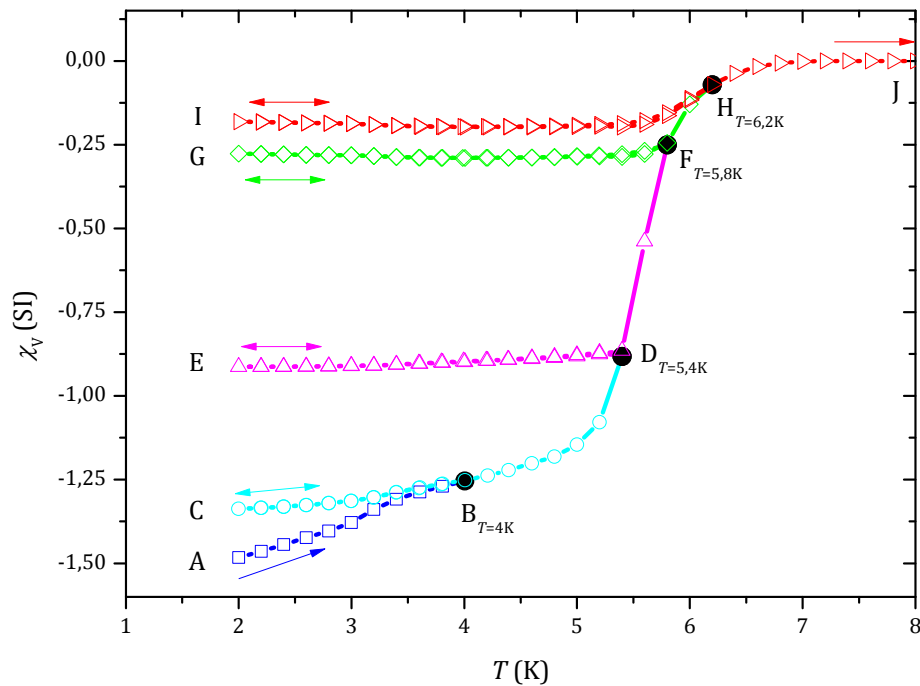


Abbildung 44. Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung in einem äußeren Magnetfeld von $B = 0,05 \text{ mT}$ zur Untersuchung des Pinning-Verhaltens von polykristallinen $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,18}$ (MH1725). Zunächst wird die Probe im Nullfeld auf $T = 2 \text{ K}$ abgekühlt. Ein Magnetfeld von $B = 0,05 \text{ mT}$ wird angelegt und durchläuft folgende Temperatursequenz: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow H \rightarrow I \rightarrow J$. Die schwarzen voll ausgefüllten Punkte entsprechen den Umkehrpunkten.

Zunächst wird die Probe von $T = 2 \text{ K}$ (Punkt A) auf eine Temperatur $T = 4 \text{ K}$ (Punkt B) erwärmt. Am Punkt B bei $T = 4 \text{ K}$ dreht man den Temperaturverlauf um und kühlt auf eine Temperatur $T = 2 \text{ K}$ (Punkt C) ab. Am Punkt C wird erneut zu höheren Temperaturen bis zum Punkt D bei $T = 5,4 \text{ K}$ aufgeheizt. Die weiteren Temperaturzyklen folgen äquivalent.

Ausschlaggebend bei der Bestimmung des unteren kritischen Feldes ist dabei die Größe des angelegten Magnetfeldes. Wählt man dieses zu groß, wie in der dargestellten Messung in Abbildung 44 und Abbildung 45a), so ist bei den temperaturabhängigen Messungen zwischen Punkt A und B kein reversibler Bereich zu sehen. Dies kann man durch das Eindringen von magnetischem Fluss in Form von Flussschläuchen und anschließendem Pinnen an Haftzentren erklären, wenn das angelegte Magnetfeld größer als B_{c1} ist und führt dann zu einer Erhöhung der Suszeptibilität, wenn die Probe zu höheren Temperaturen bis zum Punkt B erwärmt wird. Am Punkt B kühlt man die Probe zu tiefen Temperaturen bis

zum Punkt C ab. Wie man erkennen kann, verläuft der Abkühlvorgang von Punkt B nach Punkt C und die Erwärmung von Punkt C nach Punkt B völlig reversibel, was durch ein Einfrieren des magnetischen Flusses erklärt werden kann. Erst bei weiterer Erwärmung über den Punkt B hinaus, kann zusätzlicher magnetischer Fluss in die Probe eindringen, der dann im folgenden Abkühlvorgang von Punkt D nach Punkt E sofort festgehalten wird, wie der Abkühlvorgang nach Punkt E belegt. Die weiteren reversiblen Verläufe zwischen den Punkten F und G, wie auch zwischen Punkt H und I zeigen ein analoges Verhalten zu den Punkten D und E. In einem Phasendiagramm für einen Supraleiter ist dieser Weg in Abbildung 45a) skizziert.

In Abbildung 45b) ist eine zweite Möglichkeit gezeigt, wenn das angelegte Magnetfeld klein genug gewählt ist und sich die Probe nach dem ersten Abkühlvorgang im Nullfeld und anschließenden Anlegen eines kleinen Magnetfeldes in der Meissner-Phase befindet (Punkt A*). Führt man dann eine Suszeptibilitätsmessung von Punkt A* nach Punkt B* durch und kühlt im Anschluss die Probe erneut bis auf Punkt A* ab, so ist zu erwarten, dass beide Messkurven (up und down) einen völlig reversiblen Verlauf zeigen (siehe dazu auch das Insert in Abbildung 45b)), da die Probe sich vollständig in der Meissner-Phase befindet und in dieser noch kein magnetischer Fluss eindringt. Erst nach dem Überschreiten von B_{c1} zwischen Punkt B* und C* dringt Fluss in die Probe ein und zeigt ab hier ein qualitativ identisches Verhalten wie bereits für Abbildung 45a) diskutiert wurde. Somit kann man das Verhalten, ob ein reversibler Bereich beim Start der Suszeptibilitätsmessung zwischen Punkt A* und B* vorhanden ist, als Kriterium für das Pinnen von Supraleitern benutzen.

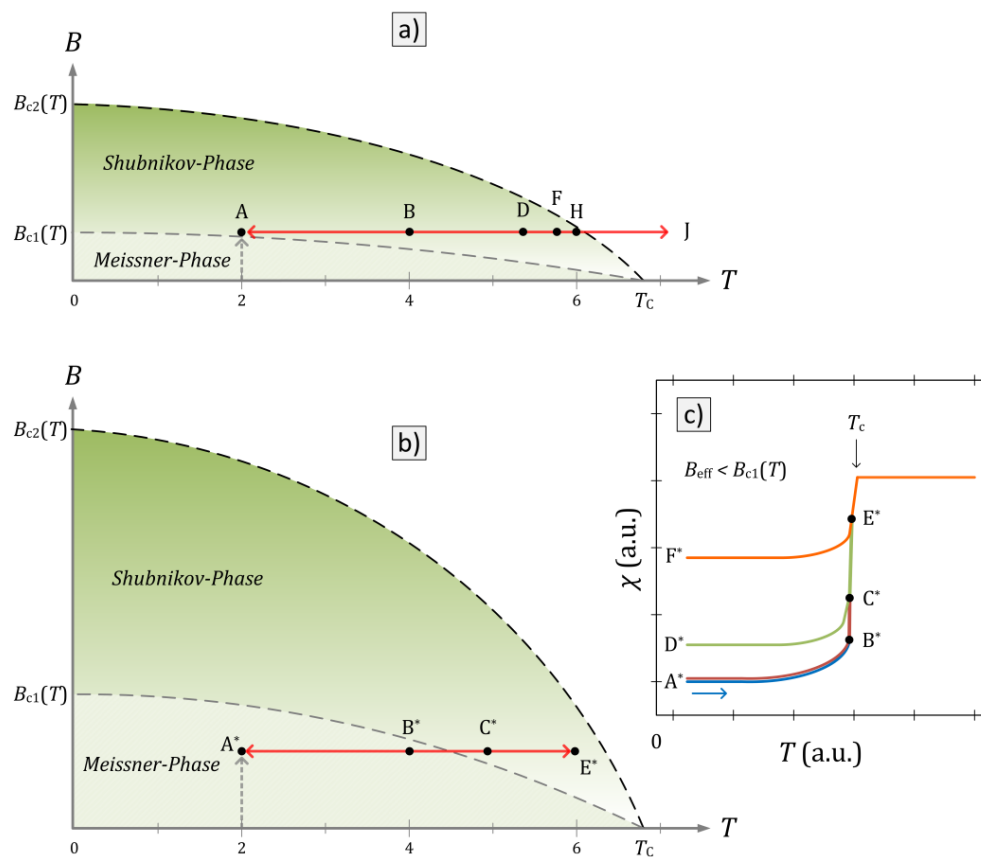


Abbildung 45. Schematische Darstellung des Phasendiagrammes von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$. Die eingezeichneten Wege in Abbildung a) entsprechen der Suszeptibilitätsmessung in Abbildung 44. Dabei liegt der Startpunkt A bereits in der Shubnikov-Phase. In Abbildung b) ist der Fall gezeigt, wenn der Startpunkt A* einer temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessung vollständig in der Meissner-Phase liegt. Die daraus resultierende temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung ist in Abbildung c) schematisch dargestellt. Es werden die Punkte $A^* \rightarrow B^* \rightarrow A^* \rightarrow C^* \rightarrow D^* \rightarrow E^* \rightarrow F^*$ durchlaufen.

Abschließend kann man feststellen, dass im Probensystem $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bereits bei sehr kleinen magnetischen Feldern von $B < 0,05$ mT magnetischer Fluss in die Probe eindringt und gepinnt wird. Dies geschieht bei wesentlich kleineren magnetischen Feldern als es durch feldabhängige Magnetisierungsmessungen zur Bestimmung von B_{c1} zu erwarten ist. Die Meissner-Phase in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ kann damit als äußerst schwach ausgeprägt angenommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten untere kritische Felder von $B_{c1}(2\text{K}) < 1,75$ mT für die 18R-Phase und $B_{c1}(2\text{K}) < 0,97$ mT für die 2H-Phase bestimmt werden. Als Ursache für das Pinningverhalten bei geringen äußeren Magnetfeldern kann man Inhomogenitäten in den Proben anführen. Sowohl kristalline Fehlorderungen und

Fehlstellen beim Wachstum des Wirtsgitters SnSe_2 , wie auch eine inhomogene Verteilung von CoCp_2 in den Schichten, können Bereiche mit unterschiedlichen Zusammensetzungen im Kristall zur Folge haben. Daher ist es möglich, dass es Zonen gibt, die ein geringeres B_{c1} besitzen und Zonen mit einem höheren B_{c1} . Da in Suszeptibilitätsmessungen stets das gesamte Bulk-Material gleichzeitig gemessen wird (Mittelwert aus den verschiedenen Zonen), stellt sich die Neukurve der Magnetisierungsmessung bei sehr geringen äußeren Magnetfeldern gekrümmt dar. Im Rahmen dieser Arbeit werden die unteren kritischen Felder B_{c1} aus den Magnetisierungsmessungen bestimmt und für die Auswertung verwendet. Die Bestimmung erfolgte nach der in Kapitel 4.2.6 vorgestellten Methode bei einer Abweichung von 2,5 % der Neukurve vom linearen Verlauf. Darüber hinaus zeigt das frühe Eindringen von magnetischem Fluss in Form von Flussschläuchen auch, wie wichtig eine akkurate Magnetfeldeinstellung bzw. die Bestimmung des Nullfeldes ist, wenn man stark pinnende Materialien charakterisieren möchte.

2.3.4 Das obere kritische Feld B_{c2} in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$

Zur Bestimmung des oberen kritischen Feldes B_{c2} wurden Transportmessungen nach der in Kapitel 4.3 vorgestellten Methode in verschiedenen äußeren Magnetfeldern durchgeführt. Als Übergangstemperatur wurde dabei der 50 %-Wert bestimmt (siehe auch Abbildung 40). In Abbildung 46 ist beispielhaft eine Widerstandsmessung in verschiedenen äußeren Magnetfeldern gezeigt. Oberhalb von T_c zeigt der Wert des Widerstandes entlang der ab -Ebene einen um etwa 2000-fach kleineren Wert als in der kristallographischen c -Richtung. Die Sprungtemperatur ohne äußeres Magnetfeld beträgt bei dieser Probe in paralleler Richtung $T_{c||} = 5,70$ K und in senkrechter Richtung $T_{c\perp} = 5,49$ K. Legt man ein äußeres Magnetfeld an, so verschiebt der supraleitende Übergang stetig zu tiefen Temperaturen. Dabei ist auffallend, dass in der Transportmessung senkrecht zu den ab -Ebenen der Widerstand bei gleichem Magnetfeld deutlich stärker zu tiefen Temperaturen verschiebt, als das in paralleler Richtung der Fall ist. Diese rasche Unterdrückung der Supraleitung senkrecht zu den Schichten ist bei Schichtsupraleitern bekannt. Man findet in der Regel innerhalb der Schichten eine deutlich stärkere Supraleitung, als senkrecht dazu [145].

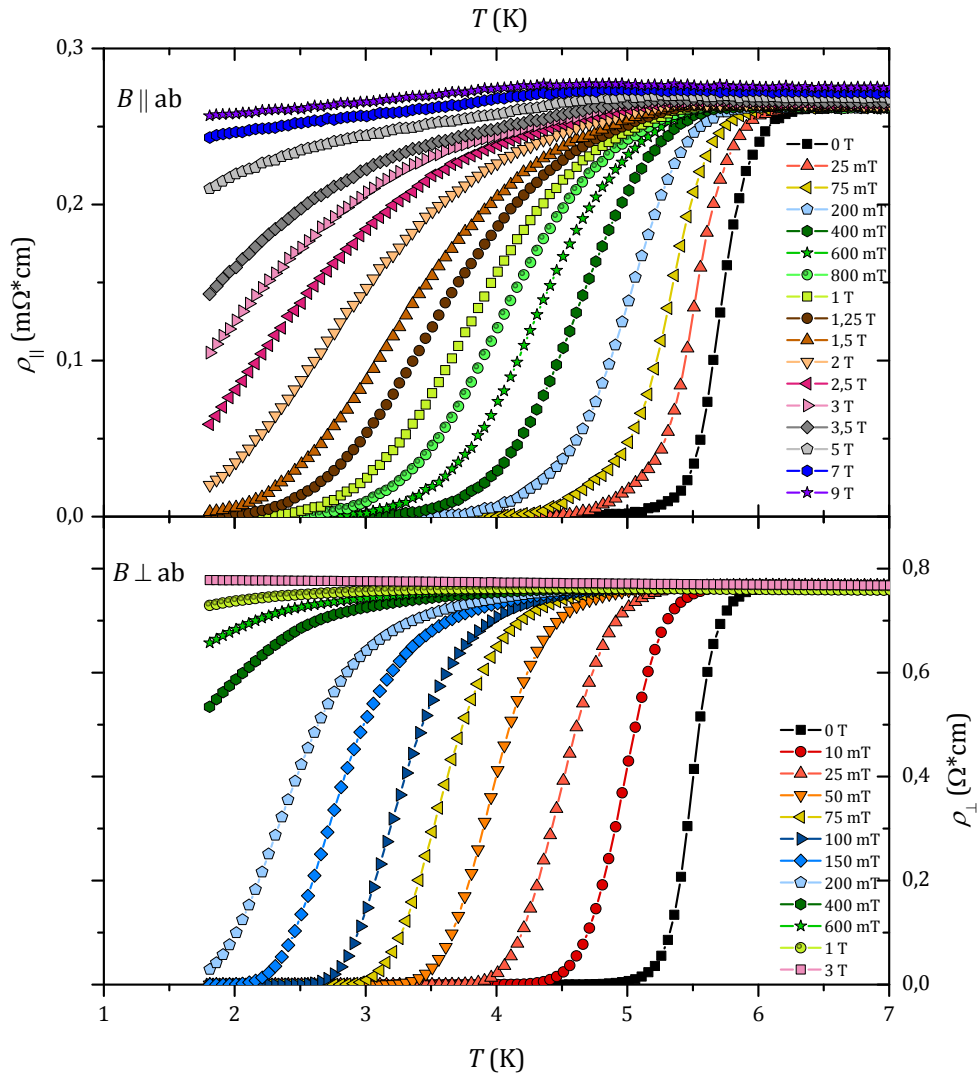


Abbildung 46. Temperaturabhängiges Widerstandsverhalten (oben) parallel und (unten) senkrecht zu den ab -Ebenen in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ (MH1399).

Das Phasendiagramm einer $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ Probe mit 19 % CoCp_2 ist in Abbildung 47 dargestellt. Da nur Widerstandsmessungen bis zu einer Temperatur von $T = 1,8$ K durchgeführt werden konnten, wird der weitere Verlauf im Phasendiagramm zu tiefen Temperaturen mit der WHHM-Theorie extrapoliert (siehe dazu auch Kapitel 2.3.1.4). Man erhält ein oberes kritisches Magnetfeld parallel zu den ab -Schichten von $B_{c2,\parallel}(0\text{K}) = 4,4$ T und senkrecht dazu von $B_{c2,\perp}(0\text{K}) = 0,4$ T.

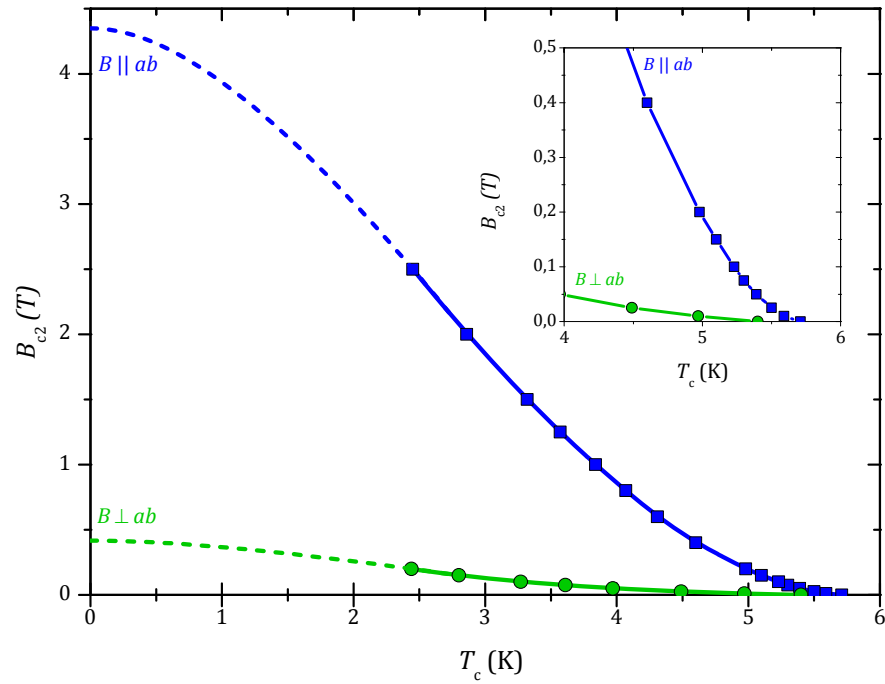


Abbildung 47. B - T -Phasendiagramm von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.19}$ (MH1399) parallel und senkrecht zu den ab -Schichten in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x . Die gestrichelten Linien entsprechen einer Anpassung und Extrapolation der Daten nach der WWHM-Theorie. Im Insert ist ein Ausschnitt des B - T -Phasendiagramms nahe von T_c gezeigt.

2.3.5 Das Anisotropieverhalten von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$

Die Anisotropie der oberen kritischen Felder wird aus dem Verhältnis von B_{c2} parallel zu B_{c2} senkrecht zu den ab -Schichten bestimmt:

$$\alpha(T) = \frac{B_{c2,\parallel}}{B_{c2,\perp}} \quad (2.28)$$

Das Verhältnis $\alpha(T)$ ist am Beispiel von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ (aus Abbildung 47) in Abbildung 48 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt und beträgt bei $T = 0$ Kelvin $\alpha(0\text{K}) \approx 10,5$.

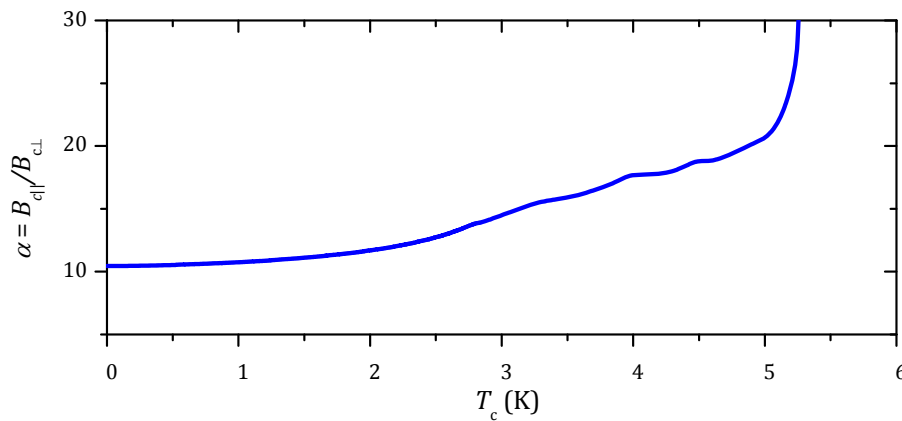


Abbildung 48. Anisotropiefaktor $\alpha = B_{c2,\parallel} / B_{c2,\perp}$ in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ (MH1399).

Für die Bestimmung der Anisotropie wurde bei Temperaturen unterhalb von $T_c = 2,5$ K die Anpassung der WHHM-Theorie benutzt. Gut zu erkennen ist, dass mit steigender Temperatur das Verhältnis aus $B_{c2,\parallel}$ und $B_{c2,\perp}$ monoton zunimmt. In dem Temperaturbereich zwischen $T = 2$ K und $T = 5$ K erhält man einen Anisotropiefaktor von $\alpha \approx 12 - 21$. Je höher der Anisotropiefaktor α ist, desto stärker ist die Supraleitung innerhalb der Schichten und umso schwächer zwischen den Schichten. Für die Transportmessungen müssen die verwendeten Plättchen eine Größe von mindestens 2,5 mm Länge für die Kontaktierung besitzen. Aus diesem Grund konnte überwiegend nur an $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$

Widerstandsmessungen durchgeführt werden, da im Fall der 2H-Proben nur vereinzelt genügend große Kristalle entstanden sind. Eine Übersicht der erhaltenen oberen kritischen Felder B_{c2} bei $T = 0$ K und der daraus resultierenden Anisotropiefaktoren α in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x gibt Abbildung 49. Die dazugehörigen Daten sind im Anhang in Tabelle 31 zusammengetragen.

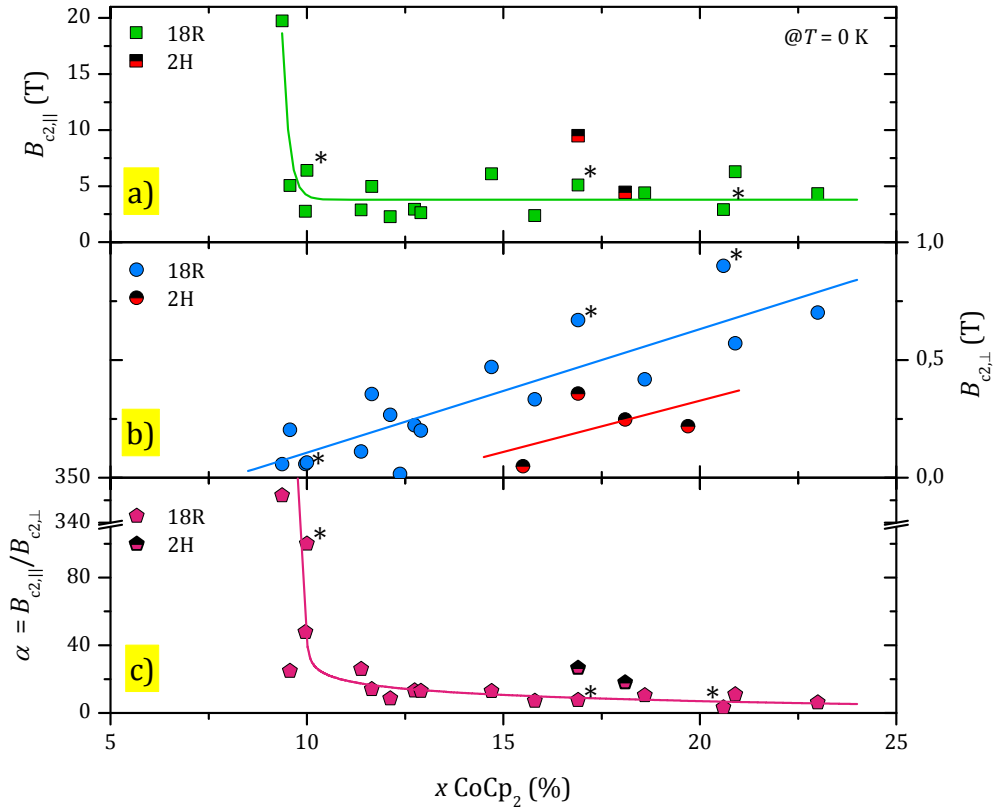


Abbildung 49. Obere kritische Felder B_{c2} bei $T = 0$ K von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x an Cobaltocen a) parallel und b) senkrecht zu den ab -Ebenen für die 2H und 18R-Phase. Die mit einem (*) gekennzeichneten Messpunkte wurden aus [24] übernommen. Die durchgezogenen Linien dienen zur Verdeutlichung des Verhaltens in Abhängigkeit von x . In Teilabbildung c) ist der Anisotropiefaktor α bei $T = 0$ K nach Gleichung (2.28) in Abhängigkeit von CoCp_2 gezeigt.

Zu erkennen ist, dass B_{c2} parallel zu den ab -Schichten der 18R-Phase im Interkalationsbereich zwischen $x = 11 \%$ und $x = 25 \%$ ein nahezu konstantes oberes kritisches Feld von $B_{c2,\parallel} = 3,75 \text{ T}$ zeigt. Lediglich bei geringen Interkalationsgraden unterhalb von $x \leq 11 \%$ kann man einen Anstieg des oberen kritischen Feldes auf Werte bis zu $B_{c2,\parallel} \approx 20 \text{ T}$ mit fallendem Interkalationsgrad erkennen. Bei diesen geringen Interkalationsgraden ist die Probe nach Annahme aus Tabelle 4 in jeder dritten Schicht interkaliert. Zwischen den interkalierten Schichten liegen zwei nicht interkalierte SnSe_2 -Lagen. Diese reichen aus, dass die Probe in c -Richtung völlig entkoppelt ist. Es tritt reine Supraleitung in einer Richtung (innerhalb der ab -Ebene) auf und man erhält einen 2D-Charakter der Probe mit einem Anisotropiefaktor von bis zu $\alpha \approx 346$. Geht man zu höheren Interkalationsgraden oberhalb von $x \geq 11 \%$ über, so stellt man ein relativ konstantes B_{c2} in paralleler Richtung fest. Die Supraleitung in den Schichten bleibt über den gesamten Interkalations-Bereich zwischen $x = 11 \%$ und $x = 25 \%$ im Rahmen des Fehlers konstant. In diesem Bereich nimmt jedoch das obere kritische Feld B_{c2} senkrecht zu den Schichten mit steigendem Interkalationsgrad zu. Dies lässt sich gut damit erklären, dass mit steigendem Interkalationsgrad der Füllgrad an CoCp_2 in den Schichtlücken zunimmt und damit die Kopplung zwischen den Schichten ansteigt. Diese Eigenschaften spiegeln sich auch im Anisotropiefaktor α wieder. Beginnend mit einem Interkalationsgrad von $x \approx 9 \%$ fällt er zunächst sehr stark von $\alpha \approx 345$ auf $\alpha \approx 20$ zu höheren Interkalationsgraden ab. Im folgenden Verlauf oberhalb von $x = 11 \%$ fällt der Anisotropiefaktor sehr langsam auf einen Endwert von $\alpha \approx 5$ (bei $x \approx 25 \%$) ab.

Im Vergleich der beiden Polytypen 2H und 18R kann man lediglich im Interkalationsbereich zwischen $15 \% < x < 20 \%$ für B_{c2} senkrecht zu den Schichten eine erste Interpretation abgeben. In diesem Bereich nimmt in beiden polytypen Phasen das obere kritische Magnetfeld $B_{c2,\perp}$ mit steigendem Interkalationsgrad x zu. Jedoch kann man eine Verschiebung der Trendlinie um $B \approx 0,2 \text{ T}$ zu geringeren kritischen Magnetfeldern im Fall der 2H-Phase beobachten.

Mit Hilfe der Gleichungen (2.17) und (2.18) in Kapitel 2.3.1.4 kann man aus den oberen kritischen Feldern die Kohärenzlängen senkrecht und parallel zu den Schichten bestimmen. Die Kohärenzlängen wurden in Abbildung 50 für das in Abbildung 47 dargestellte Phasendiagramm von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ über den Tieftemperaturbereich bis $T = 6 \text{ K}$ ermittelt. Wie für einen schichtförmig aufgebauten Supraleiter zu erwarten ist, ist die Kohärenzlänge parallel zu der ab -Ebene größer, als in senkrechter Richtung. Berechnet man das Verhältnis ε mit Gleichung (2.19) der Kohärenzlängen zueinander (für den

Temperaturbereich zwischen $T = 0 \text{ K}$ und $T = 5 \text{ K}$, so kann man zu höheren Temperaturen einen stetigen Anstieg von ε bis zu einer Temperatur T^* erkennen. Oberhalb von T^* fällt das Verhältnis der anisotropen Kohärenzlängen zu höheren Temperaturen stark ab. Das Maximum in T^* kann man evtl. als einen Übergang eines 3D-Probensystemes hin zu einem 2D-Probensystem interpretieren (siehe auch Kapitel 2.3.1.5) und ist häufig in niederdimensionalen Systemen wie TaS_2 , Metallfilmen [164; 165] und organischen Supraleitern [166; 167; 168; 169] zu finden. Im Falle von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ erhält man aus der Auftragung der Kohärenzlängen in Abhängigkeit der Temperatur (Abbildung 50) eine Übergangstemperatur von $T^* = 2,8 \text{ K}$, die einer Kohärenzlänge senkrecht zu den Schichten von $\xi_{\perp}(2,8\text{K}) = 3,9 \text{ nm}$ entspricht und damit deutlich größer als der Schichtabstand ist. Ob das Maximum der Anisotropie ε bei $T^* = 2,8 \text{ K}$ der zu erwartende Übergang eines 3D-Systemes zu einem 2D-System nach Gleichung (2.22) ist (man erwartet nach Gleichung (2.22) einen Übergang bei $\xi_{\perp}(T^*) = d / \sqrt{2} \approx 8 \text{ \AA}$, wenn man einen Schichtabstand einer Stage-1-Phase annimmt), kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Es könnte jedoch ein Hinweis sein, dass sich die Probe unterhalb von T^* in einem 2D-Zustand befindet, da in diesem Bereich die Kohärenzlänge senkrecht zu den ab -Schichten einen nahezu konstanten Wert annimmt und sich damit die Supraleitung senkrecht zu den Schichten nicht verändert. Im Gegensatz dazu nimmt die Kohärenzlänge parallel zu den ab -Ebenen mit fallender Temperatur ab, wie es für einen Schichtsupraleiter zu erwarten ist.

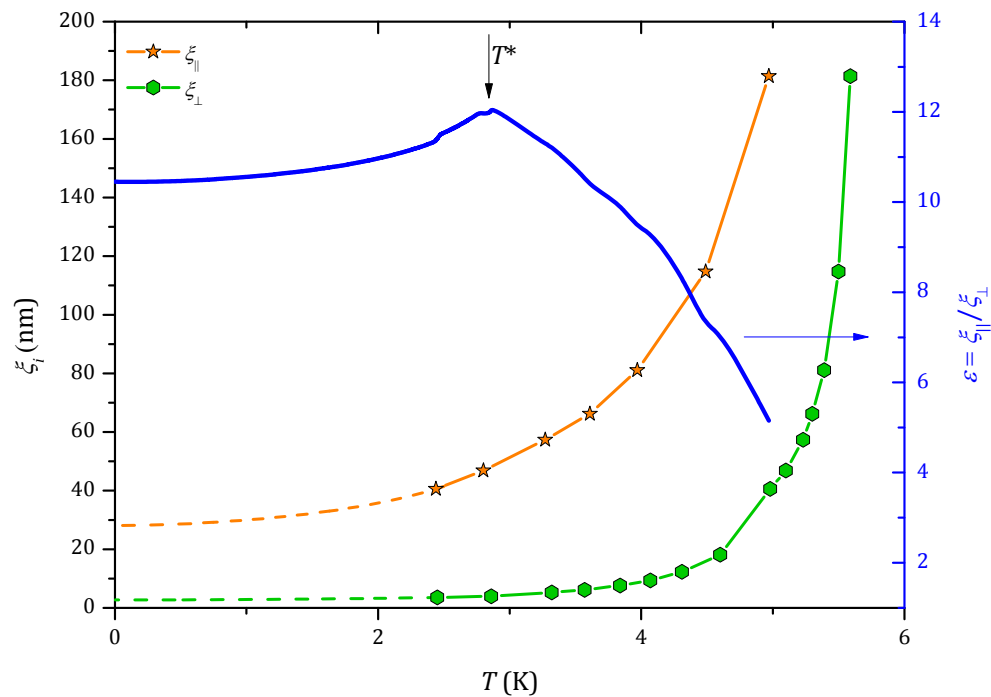


Abbildung 50. Kohärenzlängen parallel und senkrecht zu den ab -Ebenen in $18R\text{-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.19}$ (MH1399) und das nach Gleichung (2.19) errechnete Verhältnis $\varepsilon = \xi_{||} / \xi_{\perp}$. Die gestrichelten Linien deuten den Temperaturbereich an, in dem die Anpassung nach der WHHM-Theorie erfolgte (siehe dazu Abbildung 47).

Eine Auftragung der Kohärenzlängen parallel und senkrecht zu den ab -Ebenen in Abhängigkeit des Interkalationsgrades ist in Abbildung 51 gezeigt. Man kann mit steigendem CoCp_2 -Gehalt in der Probe erkennen, dass die Kohärenzlänge parallel zu den Schichten abnimmt.

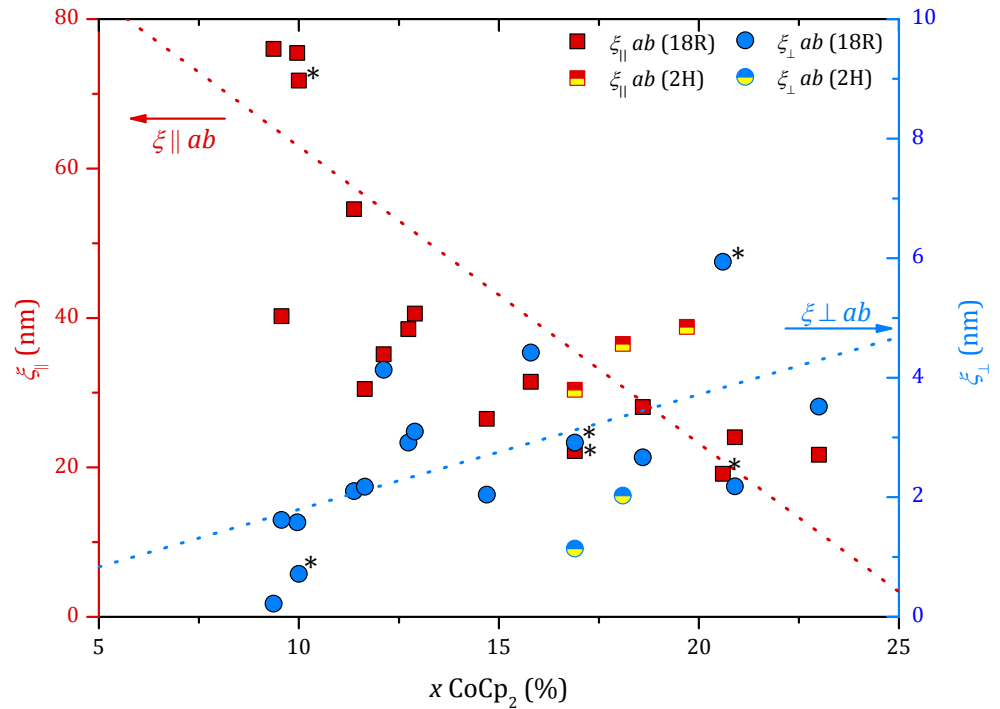


Abbildung 51. Kohärenzlängen senkrecht und parallel zu den ab -Ebenen von $2\text{H}/18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ in Abhängigkeit des Interkalationsgrades bei $T = 0\text{ K}$. Die mit einem (*) eingetragenen Datenpunkte wurden aus [24] übernommen.

Im gleichen Zuge steigt die Kohärenzlänge senkrecht zu den Schichten mit steigendem CoCp_2 -Gehalt an. Dies bedeutet, dass zu Beginn der Interkalation die Schichten weitestgehend entkoppelt sind. Die Kohärenzlänge senkrecht zu den Schichten weist eine Größenordnung einer Sn-Se-Sn -Doppelschicht auf. Mit zunehmender Interkalation geht der 2D-Charakter des Hybridmaterials mehr und mehr verloren und endet in einem anisotropen 3D-Supraleiter bei maximaler Interkalation. Dies zeigt sich durch die Zunahme der Kohärenzlänge senkrecht zu den Schichten mit steigendem Interkalationsgrad.

Zusammenfassend zeigt das Probensystem $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ außergewöhnliche supraleitende Eigenschaften, die stark vom Interkalationsgrad x und der Temperatur T abhängen. So kann man mit steigender Befüllung der Schichtlücken mit Cobaltocen und damit steigendem Interkalationsgrad x , eine Änderung des Probensystems von einem starkem 2D-Charakter hin zu einem 3D-Charakter beobachten. Diese Änderung lässt sich besonders gut durch den Anisotropiefaktor α darstellen, der für Interkalationsgrade von $x \leq$

11 % Werte von bis zu $\alpha \approx 346$ annimmt und mit steigender Interkalation auf einen Anisotropiefaktor von $\alpha \approx 5$ bei einem Interkalationsgrad von $x \approx 25$ % abfällt. Ebenfalls kann man im Temperaturverhalten der supraleitenden Phase mit Hilfe der Kohärenzlängen parallel und senkrecht zu den Schichten einen Übergang von einem 2D-Schichtcharakter (für $T < T^* < T_c$) hin zu einem 3D-Bulksupraleiter mit steigender Temperatur (für $T^* < T < T_c$) interpretieren, was jedoch durch zukünftige Studien zu verifizieren ist. Der Vergleich der beiden supraleitenden Phasen 2H und 18R zeigt besonders im Fall von polykristallinen Proben deutliche Unterschiede im Verlauf des unteren kritischen Magnetfeldes B_{c1} in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x . Während mit steigendem Interkalationsgrad x das untere kritische Magnetfeld B_{c1} der 2H-Phase zunimmt, fällt B_{c1} der 18R-Phase im selben Interkalationsbereich, was sich auf den unterschiedlichen Schichtaufbau im Kristall zurückführen lässt. Da im Fall der 2H-Verbindungen synthesebedingt im Wesentlichen polykristallines Material entstanden ist, konnten nur vereinzelt Widerstandsmessungen durchgeführt werden, was auch die Interpretation über den gesamten Interkalationsbereich ($0 < x < 33$ %) erschwert. Im Interkalationsbereich zwischen $x \approx 15$ % und $x \approx 20$ % kann man jedoch senkrecht zu den Schichten im Fall von $2H\text{-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ ein um etwa $B \approx 0,2$ T geringeres oberes kritisches Magnetfeld beobachten, als dies für die 18R-Phase in diesem Interkalationsbereich der Fall ist. Die Ursache dieses Verhaltens kann jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden.

2.4 Magnetische Eigenschaften von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$

$\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ zeigt neben der supraleitenden Eigenschaft unterhalb von $T \approx 7,5$ K koexistent magnetische Phänomene, die auf das zur Supraleitung konkurrierende Verhalten eines Ferro- oder Ferrimagnetismus zurückzuführen sind. Diese Eigenschaften werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

Für die Charakterisierung wurden feldabhängige Magnetisierungskurven bis zu einem äußeren Magnetfeld von $B = 7$ T durchgeführt und bei verschiedenen Temperaturen ausgewertet. In Abbildung 52 sind von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ verschiedene isotherme Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit des Magnetfeldes in der supraleitenden Phase bei einer Temperatur von $T = 2$ K und $T = 5$ K (Abbildung 52 a)) und oberhalb von T_c in Temperaturen bis zu $T = 400$ K (Abbildung 52b)-d)) gezeigt. Die Hysteresekurve in Abbildung 52a) zeigt das für einen Typ-II-Supraleiter bekannte Verhalten in Kombination mit einem ferro-/ferrimagnetischen Untergrund. Dieser Untergrund wird sichtbar, wenn man die Magnetisierungskurve oberhalb von T_c bei $T = 10$ K betrachtet (siehe dazu Abbildung 52b)). Die von der auftretenden Hysterese eingeschlossene Fläche bei Temperaturen oberhalb von T_c nimmt mit steigender Temperatur ab und ist bis zu einer Temperatur von $T = 400$ K zu beobachten. Man kann somit das Tieftemperatur-Verhalten von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ als eine Kombination eines Ferro-/Ferrimagneten mit einem Supraleiter betrachten.

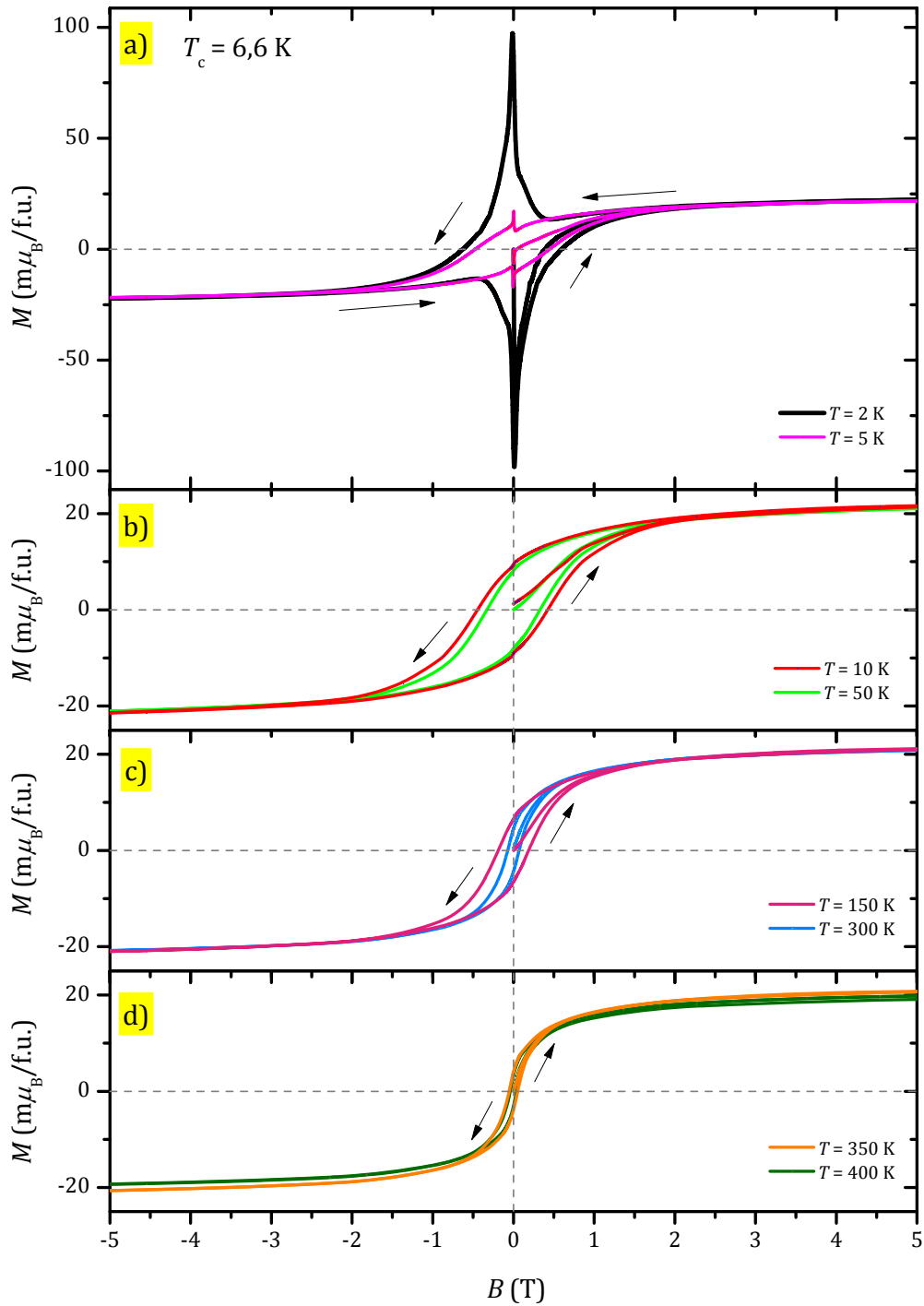


Abbildung 52. Magnetfeldabhängige Magnetisierungskurven von polykristallinem 18R-SnSe₂[CoCp₂]_{0.19} (MH1399) in a) der supraleitenden Phase bei $T = 2 \text{ K}$ und $T = 5 \text{ K}$, in der normalleitenden Phase b) bei $T = 10 \text{ K}$ und $T = 50 \text{ K}$, c) bei $T = 150 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ und d) bei $T = 350 \text{ K}$ und $T = 400 \text{ K}$.

Um den rein supraleitenden Anteil besser darstellen zu können, wurde in Abbildung 53 die Magnetisierungskurve bei $T = 10$ K von der Magnetisierungskurve bei $T = 2$ K abgezogen. Dazu wurde zunächst eine lineare Spline-Interpolation der einschließenden Hysteresekurven (ohne Neukurve) bei $T = 2$ K und $T = 10$ K durchgeführt und im Anschluss voneinander abgezogen. Die Temperaturdifferenz der beiden Hysteresekurven von $\Delta T = 8$ K hat zur Folge, dass der durchgeführte Abzug der 10K-Messung von der 2K-Messung geringfügig zu klein ausfällt. Wie man aus den Hysteresekurven in den Abbildung 52b)-d) erkennen kann, nimmt die Magnetisierung und damit die Fläche der Hysterese zu tiefen Temperaturen zu. Ein Abzug einer 10K-Kurve von einer 2K-Kurve stellt somit nur eine Näherung dar.

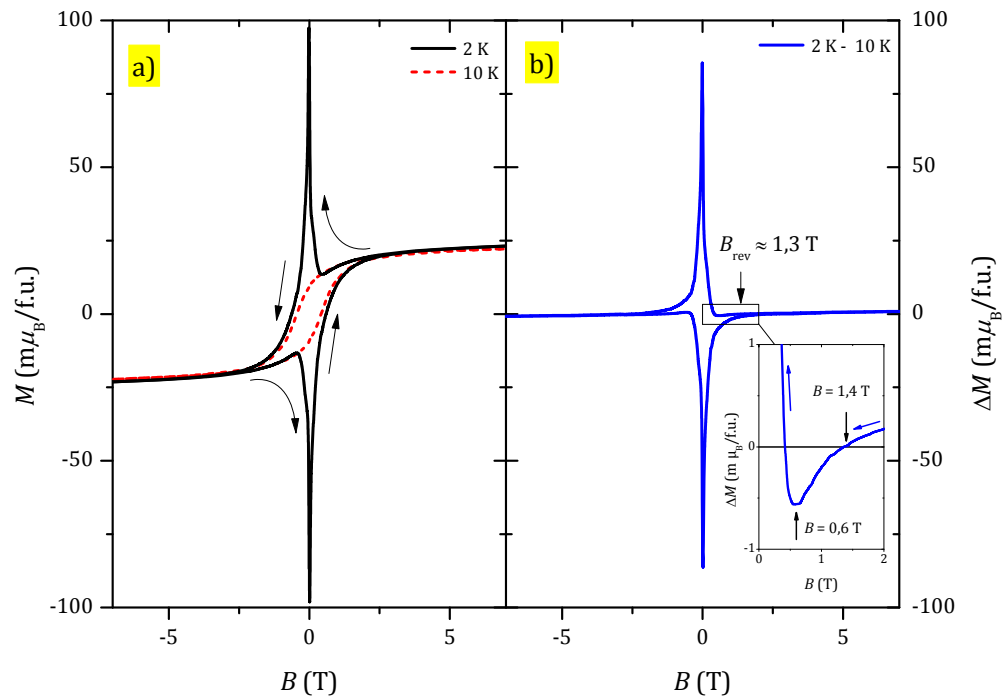


Abbildung 53. Magnetfeldabhängige Magnetisierungskurven von polykristallinem 18R- $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ (MH1399) bei a) $T = 2$ K und $T = 10$ K. In Abbildung b) ist der supraleitende Anteil der Magnetisierungskurve durch Abzug der 10K-Magnetisierungskurve von der 2K-Magnetisierungskurve gezeigt. Im Insert ist eine vergrößerte Darstellung des Bereiches zwischen $B = 0$ T und $B = 2$ T gezeigt.

Die rein supraleitende Hysteresekurve in Abbildung 53b) zeigt von hohen Magnetfeldern her kommend bis $B_{\text{rev}} \approx 1,3$ T ein typisches reversibles Verhalten eines Typ-II-Supraleiters.

In diesem Bereich können sich magnetische Flussschläuche frei in der Probe bewegen. Unterhalb des Magnetfeldes B_{rev} beginnen die Flussschläuche bei weiterer Reduktion des äußeren Magnetfeldes an Pinning-Zentren zu haften, was einen abrupten Anstieg bei $B = 0,6$ T der Hysterese zur Folge hat (siehe dazu das Insert in Abbildung 53b)). Der 0-Durchgang ($M(B) = 0$) findet in einem externen Magnetfeld von $B = 1,4$ T statt und kann als oberes kritisches Magnetfeld $B_{c2,\text{poly}}$ interpretiert werden. Da die Magnetisierungsmessungen in Abbildung 53 mit einer polykristallinen Probe durchgeführt wurde, kann man von einer statistischen Verteilung der Kristallite im Probenstab ausgehen und erhält dadurch ein oberes kritisches Magnetfeld $B_{c2,\text{poly}}$, das zwischen $*B_{c2,\perp} \approx 0,26$ T < $B_{c2,\text{poly}} < *B_{c2,\parallel} \approx 3,0$ T liegt. Betrachtet man die Magnetisierungsmessung bei $T = 5$ K in Abbildung 52a), so kann man einen deutlich geringeren Abschirmeffekt der Probe als bei Messungen bei $T = 2$ K erkennen, da sich die Probe näher an T_c befindet.

Die Sättigungsmagnetisierung des magnetischen Anteils der Hysterese zeigt einen annähernd konstanten Wert im Temperaturbereich zwischen $T = 10$ K und $T = 400$ K von $M_s \approx 21$ m μ_B /f.u.. Die eingeschlossene Fläche der Hysteresen nimmt mit steigender Temperatur stark ab und ist bei $T = 400$ K nur noch sehr schwach ausgeprägt. Dieser Wert der Sättigungsmagnetisierung ist gleichzeitig der größte Wert, der im Probensystem $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ gefunden werden konnte.

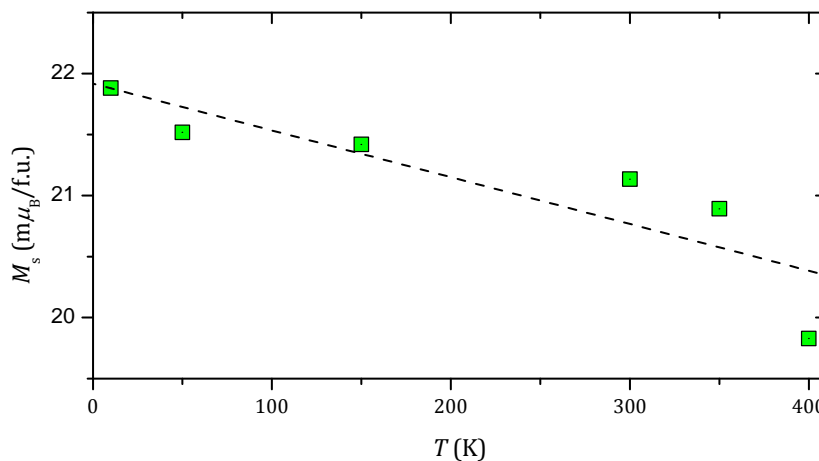


Abbildung 54. Sättigungsmagnetisierung von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ (MH1399) in einem Temperaturbereich zwischen $T = 10$ K und $T = 400$ K. Die gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung des Verhaltens.

* Durch elektrische Transportmessungen bei $T = 2$ K ermittelt

Das magnetische Verhalten kann man mit dem Interkalations-Mechanismus in Zusammenhang bringen. Das Gastmolekül Cobaltocen gibt ein Elektron an das Wirtsgitter SnSe_2 ab. Der Übertrag des Elektrons kann abgeschätzt werden, indem man den Kehrwert der Sättigungsmagnetisierung (in $\mu_B/\text{f.u.}$) errechnet und mit dem Interkalationsgrad x auf ein Molekül CoCp_2 normiert. Dieser Wert gibt an, jedes wievielte Cobaltocen-Molekül sein Elektron behalten hat. Im Falle von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,19}$ (MH1399) mit einer Sättigungsmagnetisierung von $M_s \approx 21 \text{ m}\mu_B/\text{f.u.}$ bedeutet das, dass jedes

$$n = \frac{1}{x \cdot m_s} = \frac{1}{0,186 \cdot 0,021} \approx 250 \text{ te} \quad (2.29)$$

Molekül sein Elektron noch nicht an das Wirtsgitter abgegeben hat. Zieht man in Betracht, dass dies die höchste Sättigungsmagnetisierung ist, die im Probensystem $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ gemessen wurde, so stellt dies eine Obergrenze dar. Durchschnittlich wurden Sättigungsmagnetisierungen von $M_s \approx 1 \text{ m}\mu_B/\text{f.u.}$ gemessen. Jedes 5000te Molekül trägt noch ein Elektron. Man kann also davon ausgehen, dass bei der Interkalation ein annähernd vollständiger Charge-Transfer stattfindet. Bei einem statistisch so geringen Wert erscheint es als unwahrscheinlich, dass der Magnetismus von reinem Cobaltocen herrührt. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit könnten Cluster aus reinem Cobalt sein, da Cobalt ferromagnetischer Natur ist und dies u.U. als Abbauprodukt entstehen könnte.

Für den Nachweis entsprechender Cluster wurde ein REM-EDX Mapping an verschiedenen interkalierten Kristallen unternommen. Dazu wurden mit einem Skalpell die Schichten verschiedener Kristalle aufgetrennt und auseinander gezogen. Dadurch bleibt das CoCp_2 , das zwischen den Schichten eingelagert ist, entweder auf der einen Hälfte oder auf der anderen Hälfte des Kristalls hängen. Entsprechend lassen sich homogene Bereiche, in denen eine Anhäufung an Cobalt vorhanden ist, finden. Diese sind jedoch nicht über den gesamten Kristall homogen verteilt, was durch das oben beschriebene Trennverfahren erklärt werden kann. In Abbildung 55 sind entsprechende Co-Mapping über einen ca. $1 \times 0,8 \text{ mm}$ großen und $80 \times 60 \mu\text{m}$ großen Bereich gezeigt. Man erkennt in Abbildung c) und d), dass das Cobalt besonders am Rand des Kristalls zu finden ist und sich im Kristall wie ein dünner Film verteilt. Dies lässt sich gut mit der verwendeten Interkalations-Methode erklären. Da sich bei der Interkalation das CoCp_2 in Lösung befindet, wird dieses in die Schichten mit dem Lösemittel eingeschwemmt. Beim Trocknungsvorgang verdampft das Lösemittel und lässt das CoCp_2 zurück und bildet einen dünnen Film aus CoCp_2 zwischen

den SnSe_2 -Schichten. Dies bestätigt auch die vergrößerte Aufnahme in Abbildung 55 a) und b). Zudem kann man deutlich erkennen, wie das CoCp_2 auf der SnSe_2 -Schicht haftet.

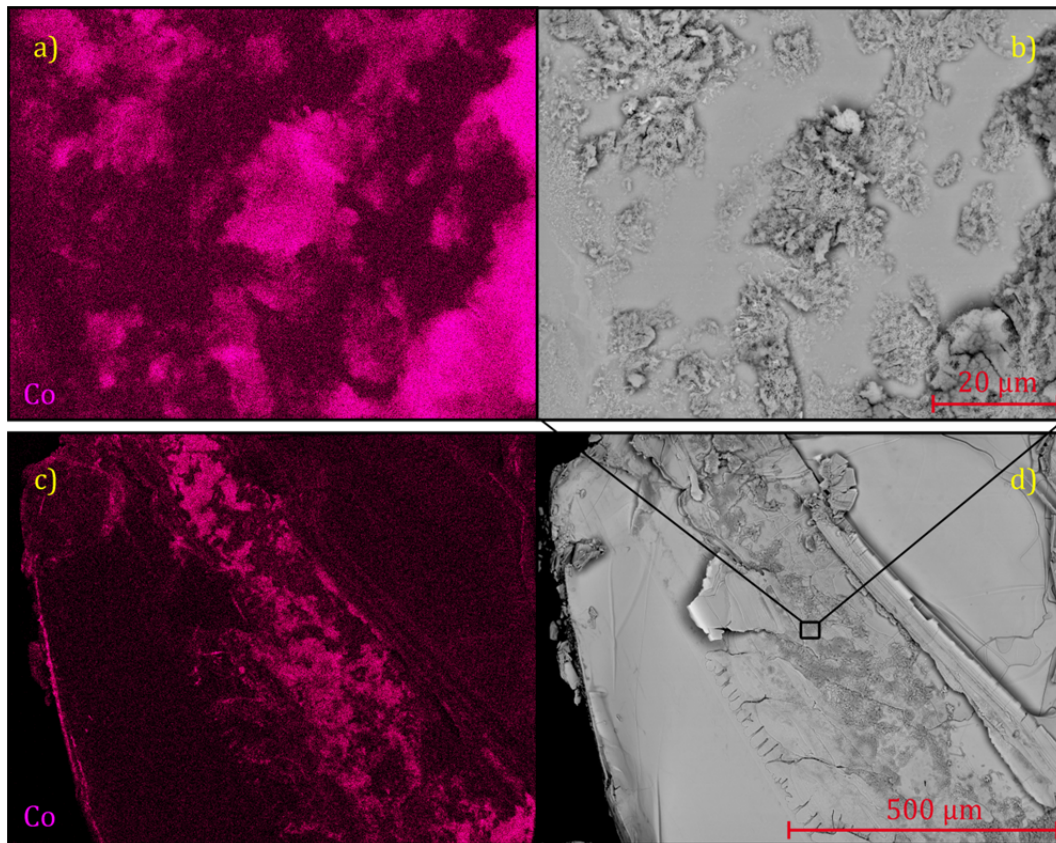


Abbildung 55. Cobalt-Mapping von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,20}$ (MH1398) mittels REM-EDX. Die Abbildungen b) und d) zeigen das Bild mittels SE-Detektor, während die Abbildungen a) und c) in Pink die entsprechenden Co-Bereiche zeigen. Die Bilder a) und b) zeigen eine Detailaufnahme, während die Bilder c) und d) eine Übersicht wiedergeben.

Es konnte einmalig ein Co-Cluster mit einem Durchmesser von ca. 5 µm sichtbar gemacht werden (siehe Abbildung 56). Dabei handelt es sich jedoch nicht um innenliegende Schichten, sondern um die Oberfläche (Außenseite) des interkalierten Kristalls.

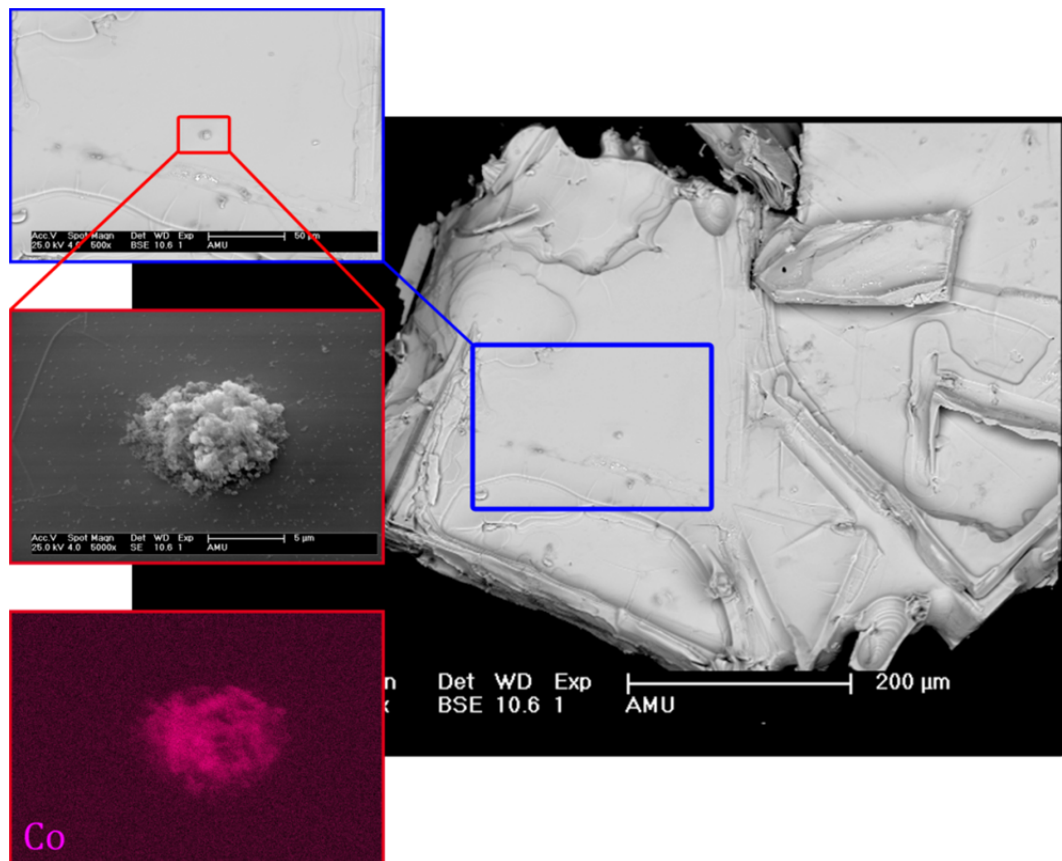


Abbildung 56. REM-Aufnahmen einer Oberfläche von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,20}$ (MH1398) in verschiedenen Vergrößerungen und gefundener Co-Cluster inkl. Co-Mapping.

Das gefundene Agglomerat zeigt einen erhöhten Cobalt-Gehalt. In welcher Zusammensetzung der Cluster vorliegt, konnte nicht geklärt werden. Da jedoch nur einmalig ein einzelner Cobalt-Cluster gefunden werden konnte, kann man davon ausgehen, dass dieser nicht für die gefundenen Sättigungsmagnetisierungen verantwortlich sein kann. Dazu wäre eine deutlich höhere Anzahl nötig. Um jedoch über die Entstehung derartiger Cluster mehr zu erfahren, wurden TGA-Experimente (Thermogravimetrie Analyse) in Kombination mit Massenspektrometrie und Hochtemperatur-Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Für die TGA-Messung wurde interkaliertes $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,23}$ mit einem hohen Cobaltocen-Gehalt von $x = 23 \%$ und einem Sättigungsmagnetismus von $M_s = 10 \text{ m}\mu_B/\text{f.u.}$ ausgesucht (MH1397). Ca. 6,5 mg der Probe wurden in einen Tiegel eingewogen und unter Stickstoff-Spülung bis auf eine Temperatur von $T = 920 \text{ K}$ mit einer Rate von 10 K/Min. aufgeheizt. Der Ausgang der Stickstoff-Atmosphäre wurde an einem Massenspektrometer QIC-20 der Firma HIDEN ANALYTICAL angeschlossen. Dieser konnte Massenzahlen von $M = 12$ bis $M = 100$ in Abständen von $\Delta t = 20 \text{ sec.}$ aufzeichnen. Die TG-

Analyse wurde mit einem STA 409 CD der Firma NETZSCH durchgeführt. Der erhaltene Temperaturverlauf ist in Abbildung 57 dargestellt.

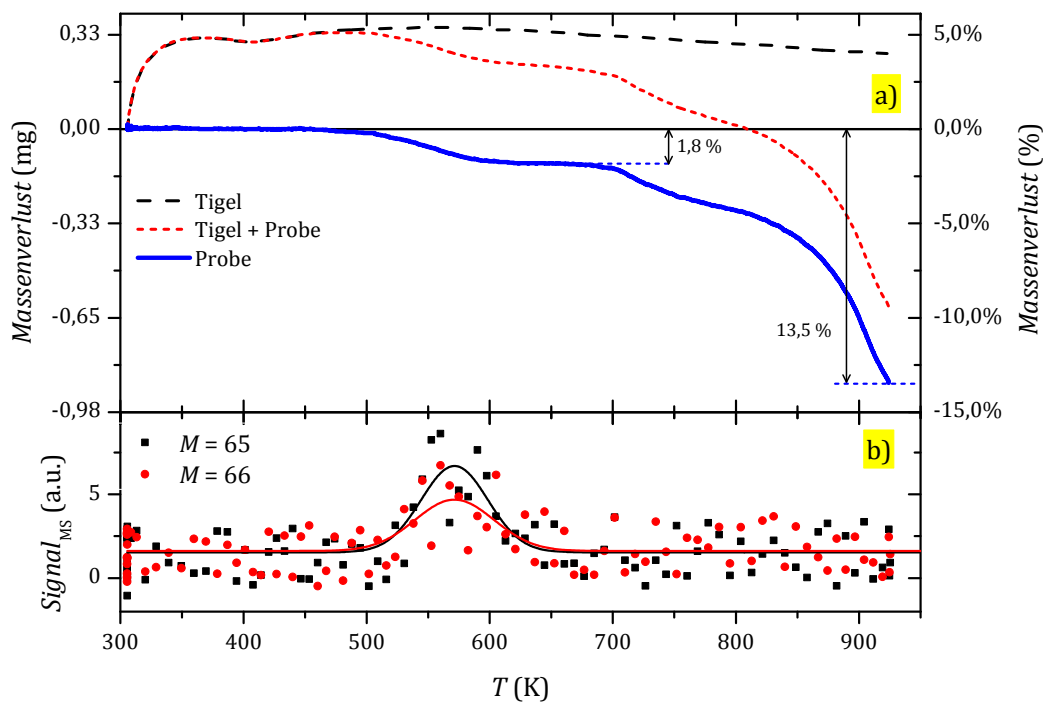


Abbildung 57. a) Massenverlust der TG-Analyse von $18R-SnSe_2\{CoCp_2\}_{0,23}$ (MH1397) und b) das dazugehörige Massenspektrum der Massenzahlen $M = 65$ und $M = 66$.

Deutlich zu erkennen ist eine Stufe zwischen $T = 500$ K und $T = 600$ K mit einem Massenverlust von $\Delta m = 1,8$ %, bevor die Probe einen zweiten Abfall oberhalb von $T = 800$ K zeigt. Zwischen $T = 500$ K und $T = 600$ K konnte das Massenspektrometer für die Massenzahlen $M = 65$ und $M = 66$ ein sehr schwach ausgeprägtes Signal nachweisen. Da das Massenspektrometer an seiner Nachweisgrenze betrieben wird, konnte dieses Signal nicht besser herausgearbeitet werden. Zur besseren Verdeutlichung wurden die Daten mit einer Gaus-Kurve in Abbildung 57b) angepasst. Die Massenzahlen $M = 65$ und 66 können dabei mit vollständigen Cp-Ringen (C_5H_5) in Zusammenhang gebracht werden, die bei einer Temperatur oberhalb von $T = 500$ K freigesetzt werden. Dabei könnte es sich um ein Produkt bei der Zersetzung von $CoCp_2$ handeln. Thermogravimetrische Untersuchungen an reinem $CoCp_2$ zeigen bereits bei einer Temperatur oberhalb von $T \approx 360$ K einen deutlichen Massenverlust durch Sublimation des gesamten Moleküls [170]. Durch die Einlagerung von

Cobaltocen in den Schichten, ist der Austritt von Cobaltocen aus den Schichten möglicherweise zeitlich verzögert und wird erst bei höheren Temperaturen messbar. Oberhalb von $T = 800 \text{ K}$ beobachtet man eine zweite Stufe von 13,5 % Massenverlust. Da mittels Massenspektrometer keinerlei Veränderungen der Massenzahlen zwischen $M = 10$ und $M = 100$ oberhalb von $T = 700 \text{ K}$ detektiert werden konnten, kann der Massenverlust der zweiten Stufe nur durch Moleküle mit einer Massenzahl $M > 100$ verursacht werden. Dies könnte ein Hinweis auf ein Austreten von CoCp_2 ($M = 189$) sein. Nach der TGA-Messung wurde die Probe mittels REM-EDX untersucht und ein Cobalt-Mapping durchgeführt (siehe dazu Abbildung 58).

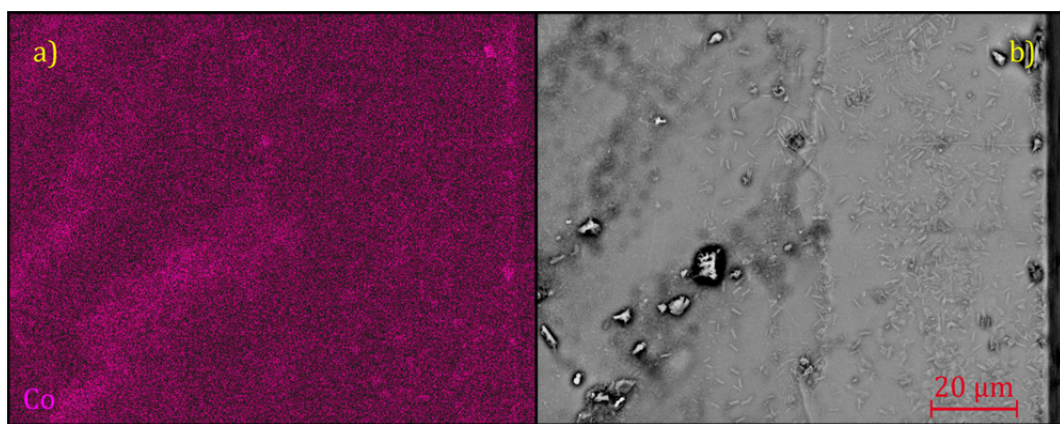


Abbildung 58. Cobalt-Mapping von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,20}$ (MH1398) mittels REM-EDX nachdem an der Probe eine TG-Analyse durchgeführt wurde. Die Abbildung a) zeigt ein Co-Mapping des Bildausschnittes b), der mittels BSE-Detektor aufgenommen wurde.

Wie man in Abbildung 58 erkennen kann, ist auch nach der TGA-Messung Cobalt in einer ähnlichen Verteilung nachweisbar wie vor dem Aufheizen. Damit kann man ausschließen, dass beim Aussetzen von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ zu Temperaturen oberhalb von $T = 500 \text{ K}$ Cobaltocen vollständig aus der Probe ausgetreten ist. Vielmehr zeigt sich eine Zersetzung von CoCp_2 . Weiterhin ist in Abbildung 58b) eine veränderte Oberflächenstruktur im Vergleich zu Abbildung 55b) zu erkennen. Nachdem die Probe hohen Temperaturen ausgesetzt war, kann man auf der Oberfläche der Probe kleine stäbchenförmige Partikel finden (siehe Abbildung 58b). Auch die Cobalt-Verteilung erscheint homogener in Abbildung 58a) als dies vor der TGA-Messung (Abbildung 55a)) der Fall war.

Ob Cobaltocen als Gesamtmolekül aus der Probe austreten kann, wurde mit Hilfe von ICP-OES und CHNS-Analyse untersucht. Dazu wurde $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,16}$ in einem Schlenk unter Vakuum für 2,5 Stunden auf eine Temperatur von $T = 500 \text{ K}$ aufgeheizt. Höhere

Temperaturen konnten mit dem vorhandenen Sandbad nicht erreicht werden. Vor und nach dem Heizvorgang wurden ICP-OES und CHNS-Analysen durchgeführt und sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Element (Analysemethode)	Massenanteil (%) vorher	Stoffmengenver- hältnis bezogen auf 1 mol Zinn	Massenanteil (%) nachher	Stoffmengenver- hältnis bezogen auf 1 mol Zinn
Sn (ICP)	37,61	1	39,84	1
Se (ICP)	50,99	2,03	53,55	2,02
Co (ICP)	2,94	0,16	1,42	0,07
C (Elementar)	5,41	1,42	2,74	0,68
H (Elementar)	0,39	1,23	0,16	0,47
Total	97,34		97,71	

Tabelle 7. Ergebnisse der ICP-OES und Elementar-Analyse vor und nach der Heizphase auf $T = 500$ K von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,16}$ (MH1616).

Man kann eine deutliche Abnahme des CoCp_2 -Anteiles um ca. 50 % zwischen der Analyse vor und nach dem Heizvorgang erkennen. Der Massenanteil zwischen Co : C : H in Cobaltocen beträgt 31 % : 64 % : 5 %. Im Rahmen des Fehlers bleibt dieses Verhältnis vor und nach dem Heizvorgang erhalten (dabei ist zu berücksichtigen, dass die Wasserstoff-Analyse bei derart geringen Konzentrationen meist sehr ungenau sind). Damit kann davon ausgegangen werden, dass Cobaltocen als gesamtes Molekül die Probe beim Heizvorgang verlassen hat. Der Cobaltocengehalt in der interkalierten Probe sinkt von 16 % auf 7 %. Man kann daraus folgern, dass Cobaltocen bei Temperaturen oberhalb von $T = 500$ K aus der Probe entweichen kann. Welche Auswirkungen das Entweichen von CoCp_2 auf die magnetischen und supraleitenden Eigenschaften hat, soll im Folgenden betrachtet werden. Dazu wurden Hochtemperatur-Suszeptibilitätsmessungen oberhalb von $T > 300$ K in einem SQUID-Magnetometer MPMS-5 mit „Sample Space Oven“ von QUANTUM DESIGN durchgeführt und Tieftemperaturmessungen ($T < 300$ K) in einem MPMS-7. Mit dem zusätzlichen Ofen ist das Magnetometer in der Lage, Temperaturen bis $T = 800$ K zu erreichen.

Ausgangspunkt für die Charakterisierung von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,23}$ im Temperaturbereich zwischen $2 \text{ K} < T < 620 \text{ K}$ (Abbildung 59a)) ist eine magnetfeldabhängige

Magnetisierungsmessung in der supraleitenden Phase bei $T = 2$ K. Dazu wurde die Probe ohne äußeres Magnetfeld auf eine Temperatur von $T = 2$ K abgekühlt und dort eine magnetfeldabhängige Magnetisierung aufgenommen (siehe dazu Abbildung 59b)). Man kann die übliche Hysterese eines Typ-II-Supraleiters erkennen, die von einer ferro-/ferrimagnetischen Hysterese überlagert wird (analog den Ausführungen zu Abbildung 53). Eine weitere Hysterese bei $T = 10$ K (oberhalb von T_c) zeigt einen deutlichen magnetischen Anteil der Probe mit einer Sättigungsmagnetisierung von $M_s = 9,6 \text{ m}\mu_B/\text{f.u.}$ (siehe dazu Abbildung 59c)). Im Folgenden wurde eine temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung in einem äußeren Magnetfeld von $B = 1$ T zwischen $T = 2$ K und $T = 300$ K durchgeführt. Die Probe zeigt bei tiefen Temperaturen unterhalb von $T = 20$ K einen geringen Curie-Anstieg, während sie zwischen $T = 20$ K und $T = 300$ K eine nahezu konstante Suszeptibilität von $\chi_v \approx 9,4 \cdot 10^{-4}$ zeigt. Dieser Verlauf kann Abbildung 59a) entnommen werden. Bei $T = 300$ K wurde erneut eine magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessung durchgeführt. Wie Abbildung 59d) zu entnehmen ist, zeigt die Probe eine charakteristische Hysterese eines Ferro- oder Ferrimagneten, die aufgrund der erhöhten Temperatur etwas schwächer als bei $T = 10$ K ausfällt. Eine temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung bis zu einer Temperatur von $T = 620$ K zeigt oberhalb von $T = 480$ K einen deutlichen Abfall in der Suszeptibilität auf einen Wert bei 620 K der unterhalb der Auflösungsgrenze ($\approx 10^{-6} \text{ emu}$ mit der Ofen-Option) des Magnetometers liegt (Abbildung 59a)). Dieser Abfall in der Suszeptibilität stimmt mit der Temperatur der ersten Stufe der TGA-Messung (Abbildung 57) gut überein. Die folgende Magnetisierungsmessung zeigt im Rahmen der Auflösung keine Hysterese der Probe bei $T = 620$ K (Abbildung 59e)), jedoch bleibt ein sehr schwaches paramagnetisches Verhalten erhalten. Die Suszeptibilitätsmessung von $T = 620$ K nach $T = 300$ K zeigt ein völlig konstantes, leicht paramagnetisches Verhalten mit einer Suszeptibilität von $\chi_v \approx 2,1 \cdot 10^{-6}$ bei $T = 300$ K. Kühlt man die Probe weiter bis auf $T = 2$ K ab, so zeigt die Suszeptibilität weiterhin ein konstantes Verhalten. Ein Curie-Anstieg unterhalb von $T = 20$ K ist nicht mehr zu sehen. Die Magnetisierungsmessungen bei $T = 10$ K (Abbildung 59g)) und $T = 2$ K (Abbildung 59h)) zeigt eine sehr geringe Sättigungsmagnetisierung von $M_s \approx 1 \cdot 10^{-5} \mu_B/\text{f.u.}$. Supraleitende Eigenschaften sind nicht mehr zu finden.

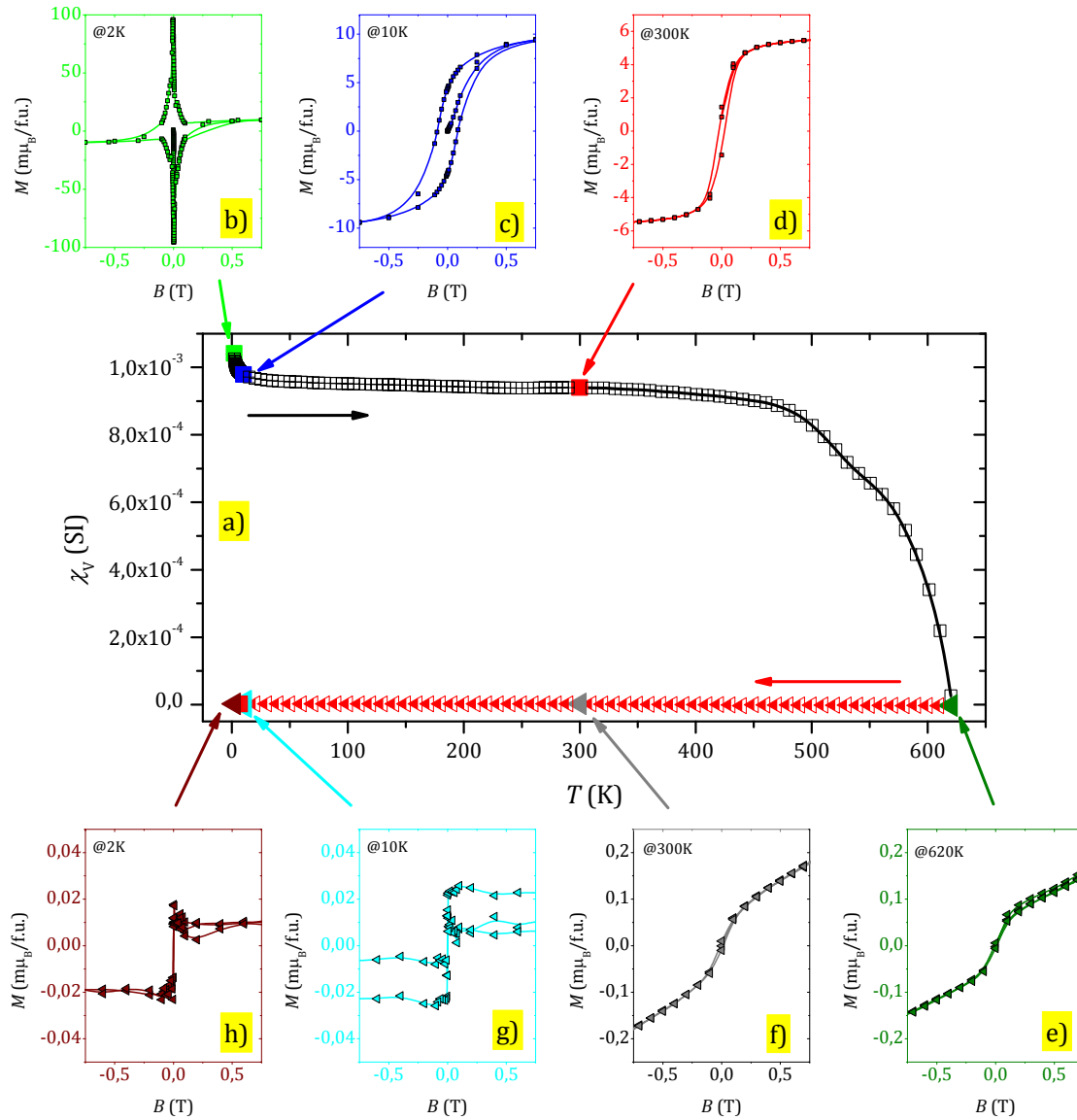


Abbildung 59. Hochtemperatur-Suszeptibilitätsmessungen von $18R\text{-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.23}$ (MH1397) in Temperaturen zwischen $T = 2$ K und $T = 620$ K und Magnetisierungsmessungen bei den markierten Temperaturen.

Zusammenfassend kann man davon ausgehen, dass sowohl alle supraleitenden wie auch magnetischen Eigenschaften der Probe oberhalb einer Temperatur von $T = 500$ K zerstört werden. Dabei sublimiert das Cobaltocen aus der Probe oder zersetzt sich.

In welcher Form Cobalt zurück bleibt, ist weiter ungeklärt. Da sich jedoch das Stoffmengenverhältnis nach dem Heizvorgang nicht ändert, kann hypothetisch angenommen werden, dass Cobaltocen in der Probe zurück bleibt. Eine erhöhte Anzahl an Cobalt-Cluster konnte in der Probe nicht gefunden werden. Als Folge der Zersetzung zeigt die Probe weder ferro-/ferrimagnetische Eigenschaften in Form einer Hysterese noch supraleitende Eigenschaften. Die Suszeptibilität sinkt auf einen Wert, der von reinem Paramagnetismus der Leitungselektronen zurückzuführen ist. Weiterhin ungeklärt bleibt die Ursache des auftretenden Ferro- oder Ferrimagnetismus von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$. Die Anzahl an Cobalt-Cluster reicht nicht aus, um derartige Phänomene hervorzurufen. Ein denkbare Szenario, dass das hysteretische Verhalten in der Magnetisierung erklären könnte, ist eine mögliche Kopplung der Cobaltocen-Moleküle über die Se-Sn-Se-Schichten entlang der kristallographischen *c*-Richtung. In ähnlichen Rahmenbedingungen konnte Ferro- und Ferrimagnetismus in alternierenden Schichten von Metallocenen und Akzeptor nachgewiesen werden [171].

2.5 Phasendiagramm von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$

Im folgenden Kapitel sollen die wesentlichen Eigenschaften von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ in Abhängigkeit des CoCp_2 -Gehaltes zusammengefasst und diskutiert werden. Dabei zeigt besonders die Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit des CoCp_2 -Gehaltes einen interessanten Kurvenverlauf. Zusammen mit der kritischen Temperatur der Supraleitung T_c ist die Sättigungsmagnetisierung in Abbildung 60 für die 18R-Phase gezeigt. Man kann deutlich erkennen, dass die supraleitende Sprungtemperatur T_c sowohl in den einkristallinen Plättchen, als auch im polykristallinen Material stetig ansteigt. Ein maximales T_c ist bei $T_{c,\text{max.}} = 6,6 \text{ K}$ zu erwarten. Dies würde einem $T_{c,\text{onset}}$ von ca. $7,3 \text{ K}$ entsprechen. Das Phasendiagramm zeigt auch, dass bei geringsten Interkalationsgraden unterhalb von $x < 1 \%$ die Sprungtemperatur bereits bei einem $T_c \approx 3,75 \text{ K}$ liegt. Dieser Wert wird bei der geringsten Interkalation von Cobaltocen sprunghaft angenommen.

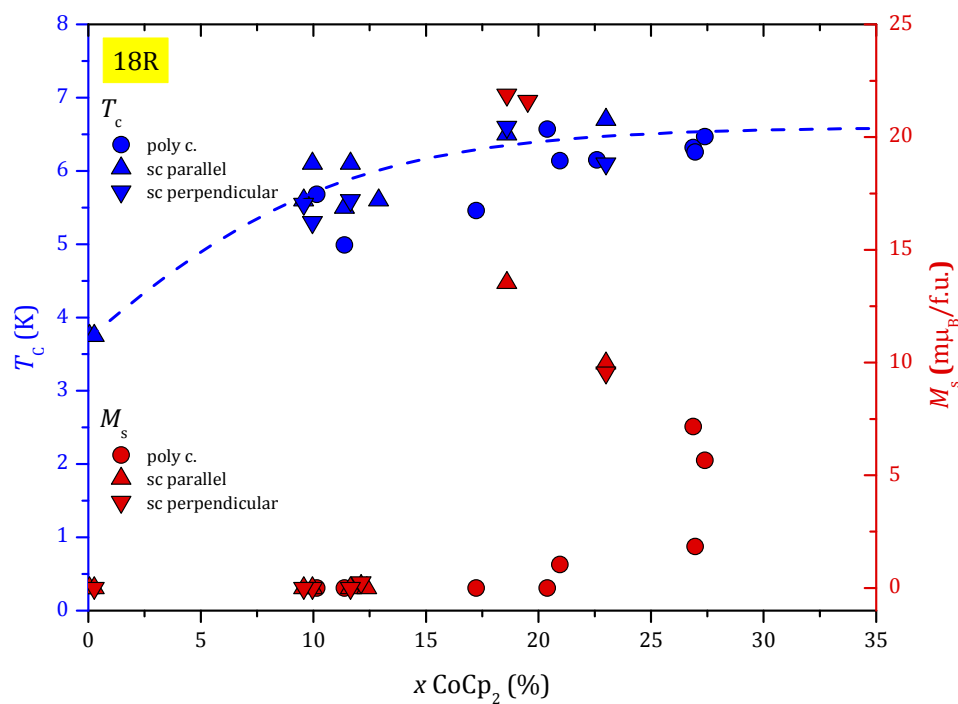


Abbildung 60. Sprungtemperatur T_c und Sättigungsmagnetisierung M_s von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x . Die Linie ist zur Verdeutlichung eingezeichnet.

Ein hysteretisches Verhalten mit einer Sättigungsmagnetisierung M_s von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ ist bis zu einem Interkalationsgrad von $x \approx 18\%$ nicht zu finden. Erst ab diesem Grenzwert von 18% steigt die Sättigungsmagnetisierung sprunghaft auf Werte bis zu $M_s \approx 21 \text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ an. Durch die selektive Interkalation von CoCp_2 in die vergrößerten Schichtlücken zu Beginn einer Interkalation ist dieser CoCp_2 -Gehalt nötig, damit die Abstände zwischen den besetzten Schichten gering genug sind, um miteinander koppeln zu können. Eine Erklärung warum nicht alle Schichten gleichmäßig interkaliert werden, liefern die bei der 18R -Phase unterschiedlich auftretenden Schichtabstände bzw. Stapelfolgen (siehe Kapitel 2.1.2.3).

Betrachtet man das Phasendiagramm von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$, so kann man bei der supraleitenden Sprungtemperatur einen ähnlichen Verlauf wie bei der 18R -Phase beobachten. Die Supraleitung beginnt erneut bei sehr kleinen Interkalationsgraden von $x < 2\%$ mit einem $T_c \approx 3,5 \text{ K}$. Zu höheren Interkalationsgraden steigt die Sprungtemperatur stetig an. Man kann eine maximale Sprungtemperatur von $T_{c,\text{max.}} \approx 6,9 \text{ K}$ erwarten, was eine onset-Temperatur von $T_{c,\text{onset}} \approx 7,6 \text{ K}$ bedeutet. Damit liegen die erhaltenen supraleitenden Sprungtemperaturen des 2H -Systems etwas höher, als im Fall der 18R -Phase. Ebenfalls lassen sich Unterschiede in der aufgetragenen Sättigungsmagnetisierung finden. In $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ kann man maximale Sättigungsmagnetisierungswerte bis zu $M_s \approx 2,9 \text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ finden. Damit liegen diese Werte etwa um einen Faktor sieben niedriger, als dies in $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ der Fall ist. Worin der Unterschied begründet ist, kann im Moment nicht geklärt werden.

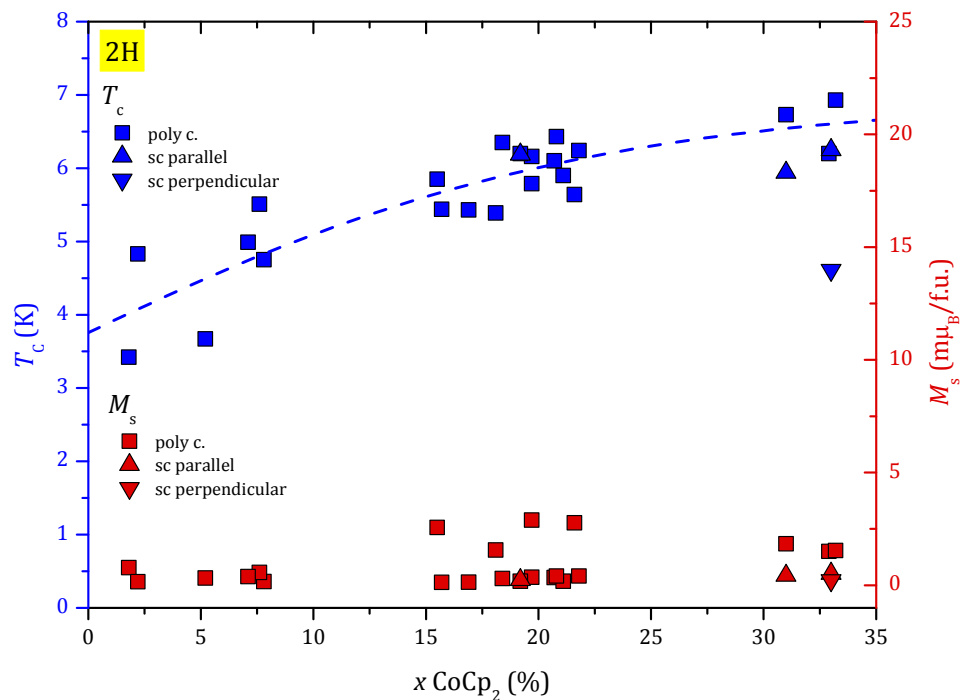


Abbildung 61. Sprungtemperatur T_c und Sättigungsmagnetisierung M_s von $2H-SnSe_2\{CoCp_2\}_x$ in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x . Die Linie ist zur Verdeutlichung eingezeichnet.

Alle Sättigungsmagnetisierungen nehmen im Fall von $2H-SnSe_2\{CoCp_2\}_x$ von Beginn an Werte größer null an. Für dieses Verhalten kann man erneut die Struktur als Argument heran ziehen. Im Fall von $2H-SnSe_2\{CoCp_2\}_x$ ist keine der Schichtlücken bevorzugt (alle Schichten sind in Anordnung und Abstand gleich). Damit kann man von einer völlig isotropen Interkalation der Schichten ausgehen. Der nötige Abstand für die Kopplung wird damit von Beginn an erreicht und der Magnetismus kann sich ausbilden.

2.6 Wohlleben Effekt

Bereits in einer früheren Dissertation wurde der Wohlleben Effekt in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ gezeigt und diskutiert [24]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten dazu neue Erkenntnisse gefunden werden, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

2.6.1 Allgemeines zum Wohlleben Effekt

Der PME (paramagnetischer Meissner Effekt oder auch Wohlleben Effekt genannt) ist bisher nur in wenigen supraleitenden Materialien gefunden worden. Erstmals wurde dieser außergewöhnliche Effekt von Svedlindh *et al.* an BiSrCaCuO entdeckt [172]. Unter anderem untersuchte die Arbeitsgruppe um Dieter Wohlleben Anfang der 90iger Jahre den nach ihm bezeichneten Effekt systematisch an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ [173; 174; 175; 176; 177; 178; 179; 180; 181; 182]. Weitere Arbeiten wurden an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [183; 184; 185; 186; 187; 188], $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,94}\text{Fe}_{0,06}\text{O}_{7-y}$ [189], $(\text{Er}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Sr}_2(\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_y$ [190], $\text{Y}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [191], $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ [192], elementarem Niob [193; 194; 195; 196; 197; 198; 185], $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [199], $\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [200], $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ [201], elementarem Aluminium [202], $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{O}_{4+\delta}$ [203], MgB_2 [204], verschiedenen Indium-Zinn-Legierungen [205] und $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [206] durchgeführt. Vorausgehende Arbeiten [58; 24] am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg fanden auch in dem hier untersuchten Probensystem SnSe_2 interkaliert mit Cobaltocen einen paramagnetischen Meissner Effekt in den zfc- und fc-Suszeptibilitäts-Messungen. Im folgenden Kapitel wird dieser Effekt erneut im Hinblick auf die verbesserte Mess-Option TinyBee (siehe dazu Kapitel 4.2.4) diskutiert.

Im Gegensatz zu einem normalen Typ-II Supraleiter zeigt eine Probe mit Wohlleben-Effekt beim Abkühlen unterhalb der Sprungtemperatur T_c in kleinen äußeren Magnetfeldern (in der Regel $B < 1$ mT) nicht den normalen Meissner-Effekt (negative Suszeptibilität – siehe Abbildung 62a)), sondern ein positives (paramagnetisches) Signal (siehe dazu Abbildung 62b)). Dieses Verhalten ist schematisch in Abbildung 62 dargestellt.

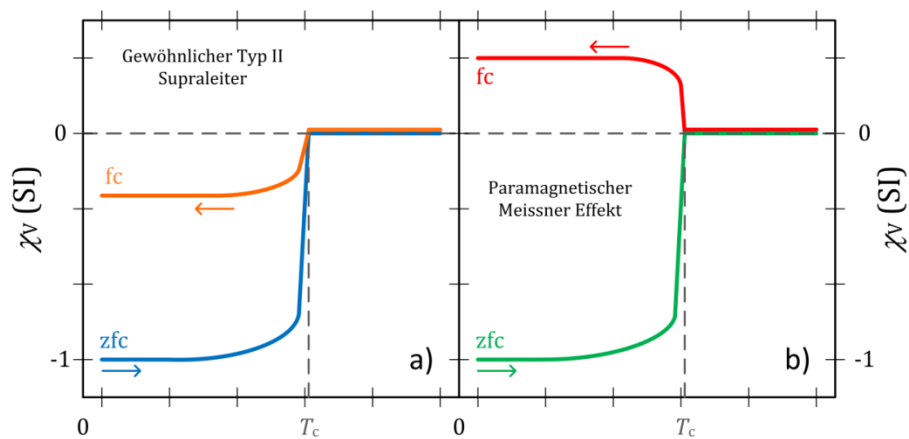


Abbildung 62. Zfc und fc-Suszeptibilität in a) einem Typ II Supraleiter und b) einem Supraleiter mit paramagnetischen Meissner Effekt.

Dabei muss die Probe für eine zfc (zero field cooling) Messung in einem äußeren effektiven Magnetfeld von $B_{\text{eff}} = 0$ unterhalb der supraleitenden Sprungtemperatur abgekühlt werden. Das effektive Nullfeld setzt sich dabei aus der Restmagnetisierung des supraleitenden Magneten B_{Mag} , dem Erdmagnetfeld B_{Erde} und dem angelegten Gegenfeld B_{app} zusammen (siehe dazu auch Gleichung (4.4)). Vor dem Messzyklus wird bei Raumtemperatur mit der in Kapitel 4.2.4 vorgestellten induktiven Messsonde die Summe aus Erdmagnetfeld B_{Erde} und Restmagnetisierung B_{Mag} bestimmt und ein entsprechendes Gegenfeld B_{app} angelegt. Die Probe wird dann unter die Sprungtemperatur T_c abgekühlt. Nach dem Anlegen eines äußeren Magnetfeldes kann die zfc Messung zu höheren Temperaturen erfolgen. Dieser Messzyklus ist auch in Abbildung 63 dargestellt.

Im Gegensatz dazu wird für eine fc Messung zunächst ein äußeres Magnetfeld angelegt und im Anschluss zu tiefen Temperaturen gemessen. Beide Messzyklen sind in Abbildung 63 in einem B - T -Phasendiagramm für einen Supraleiter dargestellt.

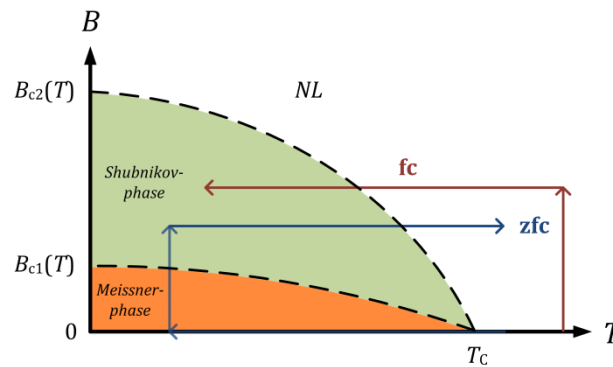


Abbildung 63. Zfc (zero field cooling) und fc (field cooling) Messzyklen zur Charakterisierung eines Supraleiters im Phasendiagramm.

Da der Wohllieben Effekt nur bei sehr kleinen Magnetfeldern auftritt, liegt der limitierende Faktor des Experiments in der Genauigkeit, wie die Magnetfelder bestimmt und angesteuert werden können. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit in Kooperation mit Dipl. Phys. Manuel Presnitz eine Messoption für kleine Magnetfelder entwickelt. Diese wird in Kapitel 4.2.4 vorgestellt. Damit ist man in der Lage, mit einem MPMS-7 von QUANTUM DESIGN reproduzierbar Magnetfelder unterhalb von $B = 20 \text{ mT}$ einzustellen. Damit konnte eine Fehlerquelle minimiert werden.

Eine weitere Fehlerquelle ist die nicht ausreichende Homogenität des supraleitenden Magneten. Um diese zu verbessern, wurde die μ -Metall-Abschirmung des SQUID's entfernt. Dadurch konnte erstaunlicherweise ein geringfügig homogeneres Magnetfeld erhalten werden. Das erhaltene Magnetfeld-Profil ist in Kapitel 4.2.1 Abbildung 113 zu sehen.

2.6.2 Wohleben Effekt in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$?

In der Dissertation von Robert Miller [24] lässt sich im Probensystem Zinndiselenid interkaliert mit Cobaltocen in den zfc- und fc-Messungen der paramagnetische Meissner Effekt finden. Beispielhaft werden Daten aus [24] neu ausgewertet und interpretiert. Diese sind in Abbildung 64 dargestellt.

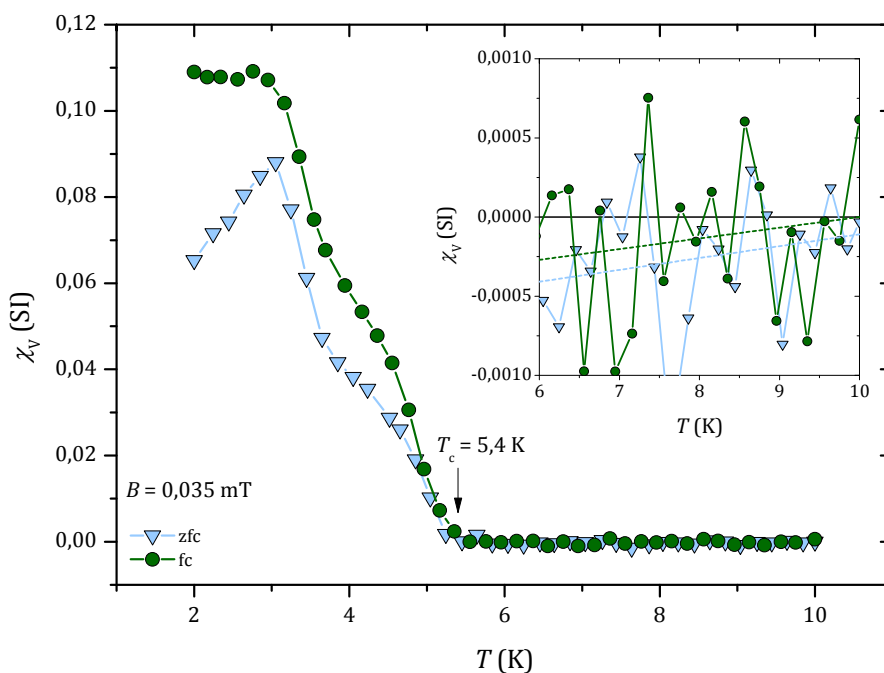


Abbildung 64. Zfc- und fc-Suszeptibilität bei einem externen Magnetfeld von $B = 0,035 \text{ mT}$ von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,1}$ (SA472). Der Kristall ($m = 8,49 \text{ mg}$; $M = 293,81 \text{ g/mol}$; $\rho = 4,91 \text{ g/cm}^3$) wurde in B parallel zu den ab -Schichten ausgerichtet. Die Messkurve wurde aus [24] entnommen. Im Inset ist eine Vergrößerung des Temperaturbereichs zwischen $6 < T < 10 \text{ K}$ gezeigt. Die gestrichelte Kurve zeigt eine lineare Anpassung der dargestellten Punkte im Bereich zwischen $6 < T < 10 \text{ K}$.

Man erkennt deutlich die Zunahme des paramagnetischen Signals der zfc- und fc-Messung unterhalb der Sprungtemperatur T_c zu tiefen Temperaturen, wie es für den unkonventionellen Wohleben Effekt zu erwarten ist. Dieses Verhalten konnte bisher noch nicht experimentell beobachtet werden. In der zu Grunde liegenden Messung wurde ein externes Magnetfeld von $B_{\text{app}} = 0,2 \text{ mT}$ angelegt um ein effektives äußeres Magnetfeld von $B_{\text{eff}} = 0,035 \text{ mT}$ zu erhalten. Damit erhält man mit Gleichung (4.4) ein Restmagnetfeld von

$B_{\text{Rest}} = -0,165 \text{ mT}$. Erfahrungen dieser Arbeit zeigen stets Restmagnetfelder von $B_{\text{Rest}} \approx 0,06 \text{ mT}$, wenn der Magnet vorher über eine Zeit von $t \approx 2 \text{ Min.}$ bei einer Wechselspannung von $U = 40 \text{ V}$ gequenchet wurde.

Auch zu Beginn dieser Arbeit konnte der Wohlleben Effekt beobachtet werden, bevor die TinyBee Option in das SQUID-Magnetometer verbaut wurde. In Abbildung 65 ist eine derartige Messung dargestellt.

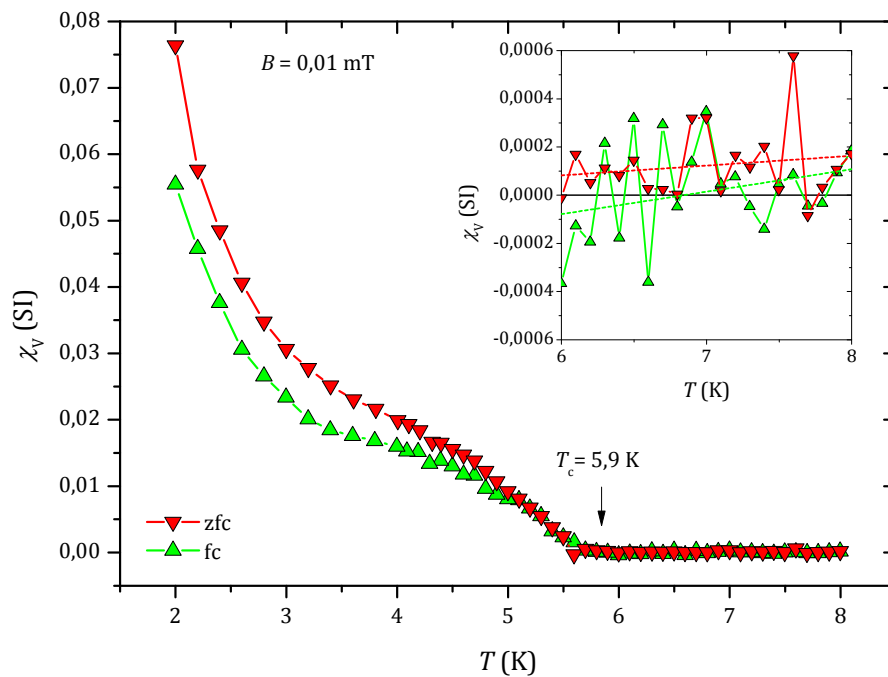


Abbildung 65. Zfc- und fc-Suszeptibilität von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,12}$ (MH1661) in einem äußeren Magnetfeld von $B = 10 \mu\text{T}$ vor dem Verbau der Tiny-Bee-Option.

Die Probe wurde zunächst ohne äußeres Magnetfeld auf eine Temperatur von $T = 2 \text{ K}$ abgekühlt. Nach dem Anlegen eines äußeren Magnetfeldes von $B_{\text{eff}} = 10 \mu\text{T}$ wurde die zfc-Messung zu höheren Temperaturen gemessen. Man erhält das für einen Supraleiter untypische paramagnetische Verhalten mit einer anfänglichen Volumenssuszeptibilität von $\chi_v = 0,08 \text{ (SI)}$, was einem Anteil der Supraleitung von 8 % entspricht. Im Anschluss wurde die Probe ohne Änderung des angelegten Magnetfeldes zu tiefen Temperaturen gemessen (fc-Messung). Unterhalb der Übergangstemperatur von $T_c = 5,9 \text{ K}$ erkennt man einen

Anstieg der Suszeptibilität zu positiven Werten. Dieses Verhalten entspricht dem eines Supraleiters mit unkonventionellen Wohleben Effekt. Um dieses Verhalten zu verifizieren, wurden weitere Messungen an der identischen Probe in einem stationären SQUID-Magnetometer am Lehrstuhl von Prof. Hilbert von Löhneysen in Karlsruhe durchgeführt. Der verwendete Messaufbau wird in Kapitel 4.2.2 in seinen Einzelheiten beschrieben. Vor der eigentlichen Messung von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,12}$ (MH1661) wurde der Messaufbau mit Hilfe einer Bleikugel ($\rho = 11,342 \text{ g/cm}^3$; $m = 62,405 \text{ mg}$; $N_{\text{Kugel}} = 1/3$) kalibriert. In Abbildung 66 ist das ausgegebene Spannungssignal des SQUIDs und die Volumenssuszeptibilität über der Temperatur aufgetragen.

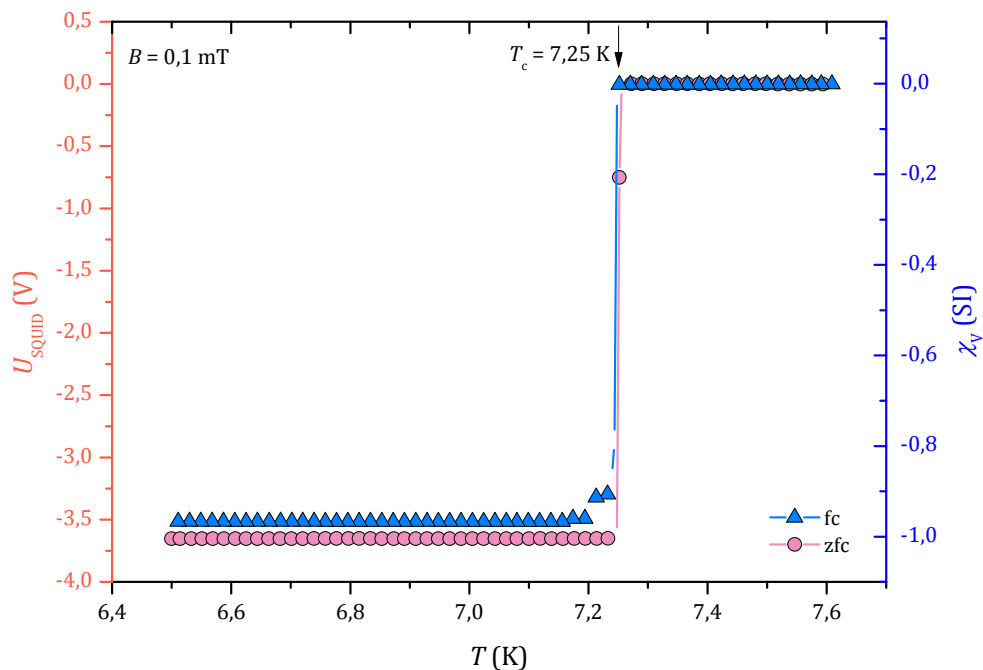


Abbildung 66. Zfc- und fc-Suszeptibilität einer Bleikugel in einem externen Magnetfeld von $B = 0,1 \text{ mT}$. Die Messung erfolgte in einem stationären SQUID-Magnetometer. Das erhaltene Spannungssignal kann mit Gleichung (2.30) in die Volumenssuszeptibilität der Probe umgerechnet werden.

Da man von Blei als Typ-I Supraleiter eine Volumenssuszeptibilität von $\chi = -1$ erwartet, kann man mit

$$\chi_V(\text{Blei}) = -1 = \frac{M \cdot 4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot (1 - N)}{m \cdot B_{\text{eff}}} \quad (2.30)$$

die Magnetisierung M berechnen. Man erhält eine Magnetisierung von $M = -6,57 \cdot 10^{-4}$ emu, die einer SQUID-Spannung von $U_{\text{SQUID}} = -3,65$ V entspricht. Mit

$$M_{\text{Probe}} = \frac{U_{\text{Probe}} M_{\text{Pb}}}{U_{\text{Pb}}} \quad (2.31)$$

kann man auf die Magnetisierung der zu untersuchenden Probe schließen. In Abbildung 67 ist eine Suszeptibilitätsmessung von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,12}$ mit dem stationären SQUID-Magnetometer gezeigt.

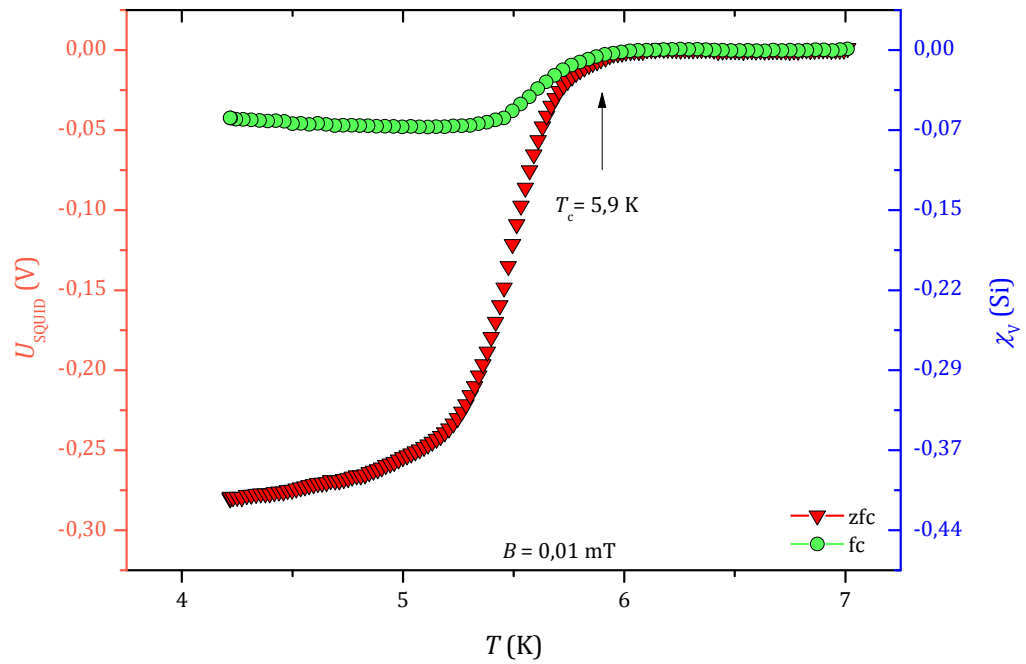


Abbildung 67. Zfc- und fc-Suszeptibilität von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,12}$ (MH1661) in einem äußeren Magnetfeld von $B = 0,1$ mT parallel zu den ab -Schichten. Gemessen wurde in einem stationären SQUID-Magnetometer. Das erhaltene Spannungssignal wurde mit Gleichung (2.31) und (2.30) in die Volumenssuszeptibilität der Probe umgerechnet.

Man erkennt den supraleitenden Übergang bei $T_c = 5,9$ K. Die Probe besitzt einen supraleitenden Anteil von ≈ 40 %, weshalb von einem Bulk-Supraleiter gesprochen werden kann. Der Abfall bei $T_c = 5,9$ K zu negativen SQUID-Spannungen und fallender Temperatur hat das identische Vorzeichen wie die Bleimessung in Abbildung 66, zeigt also ein diamagnetisches Verhalten, womit ein Wohllieben-Effekt auszuschließen ist.

Nach den Untersuchungen der Proben an einem stationären SQUID-Magnetometer in Karlsruhe wurde die gleiche Probe im Anschluss erneut mit dem SQUID-Magnetometer MPMS-7 gemessen. Die Volumenssuszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 68 dargestellt.

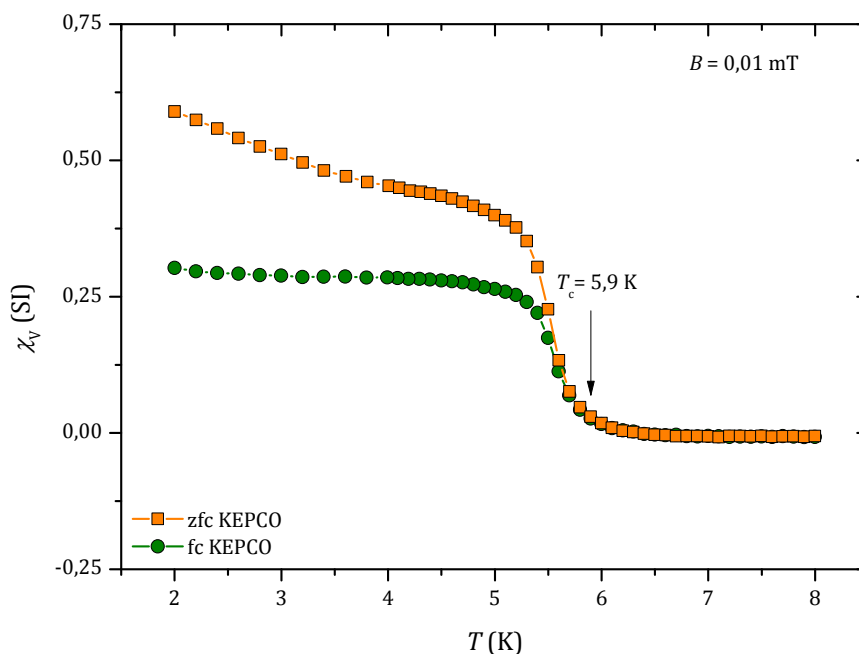


Abbildung 68. Zfc- und fc-Suszeptibilität von $18R\text{-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,12}$ (MH1661) in einem äußeren Magnetfeld von $B = 10$ μT parallel zu den Schichten. Die Messungen wurden in einem SQUID-Magnetometer MPMS-7 mit der serienmäßigen Stromquelle KEPCO durchgeführt.

Man erkennt ein qualitativ ähnliches Verhalten wie vor der Messung in Karlsruhe in Abbildung 65. Dies zeigt, dass die Probe nicht degeneriert ist und keinen Schaden genommen hat. Die Unterschiede in den Ergebnissen können somit nicht mehr an den Eigenschaften der Proben liegen, sondern müssen in den unterschiedlichen Geräte-

Varianten begründet sein. Dabei tragen im Wesentlichen zwei Einflüsse bei. Zum einen ist die Feld-Genauigkeit des SQUID-Magnetometer MPMS-7 zu gering, um ein genaues Einstellen des 0-Feldes gewährleisten zu können. Eine Überkompensation des Nullfeldes ist also jederzeit möglich. Zum anderen ist die Größenordnung des Feldgradient des Magnetfeldes scheinbar in einer Größenordnung ($\Delta B = \pm 0,02$ mT bei einem Feld von $B = 0,1$ mT), die bereits auf die Probe Einfluss hat. Dies würde bedeuten, dass das Probensystem $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bereits bei deutlich tieferen Magnetfeldern zu pinnen beginnt, als das aus den bisherigen Magnetisierungsmessungen zu entnehmen ist. Aus diesem Grund wurde die Verbindung $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,16}$ auf ihr Pinning-Verhalten hin untersucht. Erneut wurde der Messaufbau mit einem stationären SQUID-Magnetometer verwendet.

Dazu wurde $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,16}$ im Nullfeld auf eine Temperatur unterhalb von T_c abgekühlt. Wie bereits oben beschrieben wurde eine zfc- und fc-Messung durchgeführt. Wenn diese beiden Messkurven nicht mehr reversibel verlaufen, beginnen die Flussschläuche des Supraleiters zu pinnen. Im Anschluss an den zfc- und fc-Zyklus wurde das Feld bei $T = 4,2$ K auf $B_{\text{eff}} = 0$ mT gesetzt und erneut zu höheren Temperaturen gemessen. Eine derartige Messung ist in Abbildung 69 dargestellt.

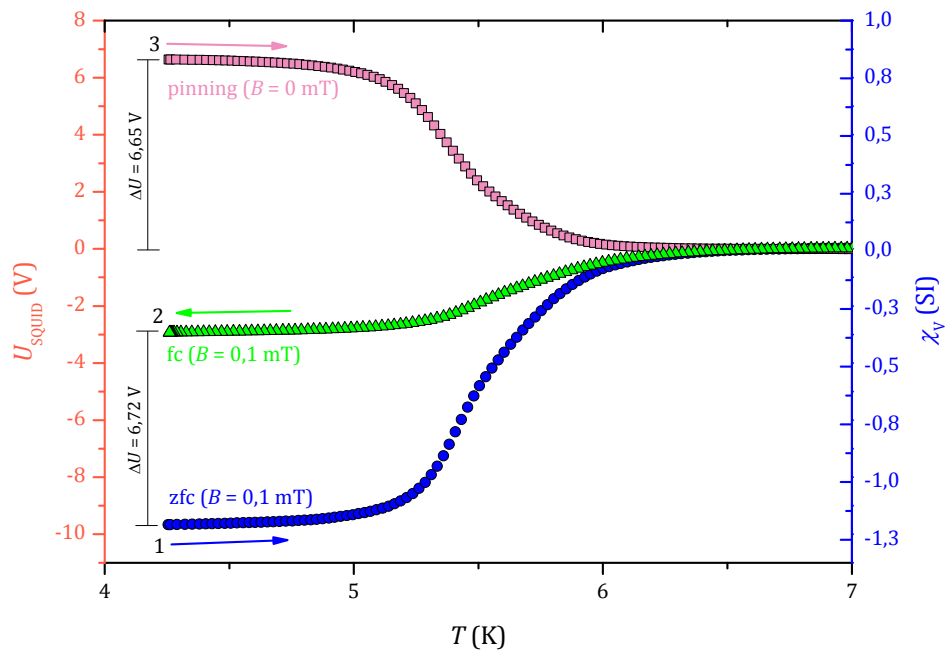


Abbildung 69. Zfc-, fc- und pinning-Suszeptibilitäten von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,16}$ (MH1659) in einem äußeren Magnetfeld von $B = 0,1$ mT zur Untersuchung des Pinning-Verhaltens der Probe.

Man erkennt zunächst, dass die Probe das für einen harten Typ-II Supraleiter zu erwartende diamagnetische Verhalten zeigt. Man erhält für die zfc-Messung eine leicht erhöhte Volumenssuszeptibilität von $\chi_V = -1,2$ was an der Kalibration mit Blei liegen kann. Aus der fc-Messung erhält man einen Wert von $\chi_V = -0,35$. Dies zeigt deutlich, dass der zfc-fc-Messzyklus nicht reversibel abläuft. Bei $T = 4,2$ K wird das Feld auf $B_{\text{eff}} = 0$ mT gesetzt und eine Messung zu höheren Temperaturen aufgenommen. Man erhält ein positives Signal der gleichen Größenordnung ($\Delta U = 6,65$ V) wie der Spannungsunterschied aus der zfc- und fc-Messung ($\Delta U = 6,72$ V). Daher kann man davon ausgehen, dass die Probe bereits bei einem äußeren Magnetfeld von $B_{\text{eff}} = 0,1$ mT Flussschläuche einfängt und pinnt. Dabei können die Flussschläuche reversibel in die Probe eindringen und sie verlassen. Man kann davon ausgehen, dass im Probensystem $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ das untere kritische Feld äußerst klein ist und die Probe somit (fast) keine Meissner-Phase besitzt.

Nachdem sich ein PME in einem stationären SQUID-Magnetometer nicht bestätigen konnte, und die Ursache in dem zu inhomogenen Magnetfeldprofil und der unzureichenden Genauigkeit der Magnetfeldeinstellung zu finden ist, wurde ein Verfahren entwickelt, um gezielt und reversibel kleinste Magnetfelder in Schrittweiten von bis zu $\Delta B < 0,001$ mT mit dem 7 Tesla Magneten des SQUID-Magnetometers MPMS-7 einstellen zu können. Dieses Verfahren wird im Folgenden mit TinyBee bezeichnet und ist in Kapitel 4.2.4 näher beschrieben.

Es wurden verschiedene Proben erneut mit der TinyBee-Option gemessen. So auch die Proben SA472 und MH1661, die bereits in Abbildung 64 und Abbildung 65 gezeigt wurden. Dazu wurde der supraleitende Magnet mit einer Wechselspannung von $U = 40$ V für ca. 2 Minuten gequenchet (anhand des Durchflussmessers der Heliumrückleitung konnte ein deutlicher Heliumabdampf beobachtet werden). Mit der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen induktiven Messsonde konnte ein Restmagnetfeld von $B_{\text{Rest}} = 0,057$ mT festgestellt werden. Nach dem Anlegen eines Gegenfeldes wurde die Probe auf eine Temperatur von $T = 2$ K gebracht. Im Anschluss wurde eine zfc-Messung bei einem äußeren effektiven Magnetfeld von $B_{\text{eff}} = 0,1$ mT aufgenommen. Die erhaltene Messung ist in Abbildung 70 dargestellt.

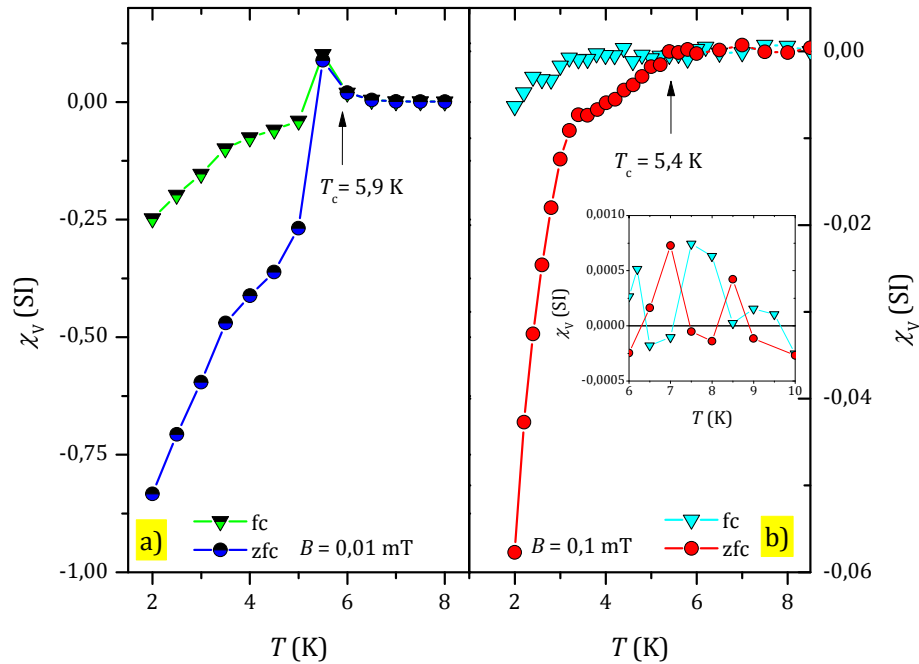


Abbildung 70. Zfc- und fc-Suszeptibilität bei einem externen Magnetfeld von a) $B = 0,01$ mT von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,12}$ (MH1661) und b) in $B = 0,1$ mT von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,1}$ (SA472). Alle Felder wurden mit der TinyBee Option angelegt. In a) wurde eine polykristalline Probe verwendet, während im Fall b) ein Einkristall verwendet wurde, der mit den Schichten parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet wurde. Im Insert von Abbildung b) ist eine Vergrößerung des Temperaturbereichs zwischen $T = 6$ K und $T = 8$ K gezeigt.

Vergleicht man die beiden Messungen in Abbildung 70 (mit TinyBee) mit den vorangegangenen Messungen in Abbildung 64 (ohne TinyBee), so kann man deutliche Unterschiede erkennen. Während man in Abbildung 64 und Abbildung 68 sowohl in der zfc-, als auch in der fc-Messung eine paramagnetische Magnetisierung erhält (Messung wurde mit der KEPCO Stromquelle durchgeführt), zeigen die Messungen mit TinyBee in Abbildung 70 das für einen Supraleiter zu erwartende Verhalten einer zfc- und fc-Messung. Betrachtet man den Bereich oberhalb von T_c (siehe dazu das Insert von Abbildung 70b) und Abbildung 64), so kann man erkennen, dass der erhaltene Mittelwert der Magnetisierung in der ursprünglichen Messung negativ ist (Insert in Abbildung 64), während er in der Suszeptibilitätsmessung mit TinyBee einen positiven Wert annimmt (Insert in Abbildung 70). Oberhalb von T_c ist Pauli-Paramagnetismus zu erwarten, der eine schwach positive Suszeptibilität zeigen sollte. Es ist anzunehmen, dass das Magnetfeld der Messung in

Abbildung 64 überkompensiert wurde und man ein Szenario erhält, wie es in Kapitel 4.2.4 in Abbildung 122 dargestellt ist. Durch die Überkompensation des äußeren Magnetfeldes erhält man ein resultierendes äußeres Magnetfeld an der Probe mit negativem Vorzeichen. Als Konsequenz ergibt sich eine an $\chi = 0$ gespiegelte Kurve wie sie in Abbildung 64 zu sehen ist. Für die Überkompensation des äußeren Magnetfeldes ist die Ungenauigkeit der Standard-Stromquelle KEPCO bei sehr kleinen Feldern verantwortlich (siehe dazu auch Kapitel 4.2.4). Wie in Kapitel 4.2.4 in Abbildung 117 zu sehen ist, wechselt die KEPCO-Stromquelle bei sehr kleinen Feldern ($B_{\text{eff}} \leq 0,04 \text{ mT}$) sogar das Vorzeichen. Da die in Abbildung 64 durchgeführte Messung genau in diesem Magnetfeldbereich aufgenommen wurde ($B_{\text{eff}} = 0,035 \text{ mT}$), kann man davon ausgehen, dass die dargestellte Suszeptibilitätsmessung in einem überkompensierten Magnetfeld aufgenommen wurde.

2.6.3 Diskussion zum PME

Der paramagnetische Meissner Effekt, oder auch Wohleben Effekt genannt, stellt sich als äußerst schwierig experimentell nachweisbare supraleitende Eigenschaft dar. Erfahrungen dieser Arbeit zeigen, dass man dazu ein äußerst gut von magnetischen Einflüssen abgeschirmtes SQUID-Magnetometer benutzen muss. Da der PME nur bei sehr kleinen äußeren Magnetfeldern von wenigen $\mu\text{-Tesla}$ auftritt [173; 192], empfiehlt sich zum Anlegen eines äußeren Magnetfeldes eine normalleitende Spule wie sie auch in dem stationären SQUID-Magnetometer Anwendung fand. Damit umgeht man den Einfluss des supraleitenden Magneten, der ein Restmagnetfeld besitzen kann und stets gequenchet werden muss. Zudem sind große supraleitende Magnete, die einen Messbereich bis zu $B_{\text{eff}} = 7 \text{ T}$ haben, nicht besonders gut geeignet für derart kleine Magnetfelder. Mit der TinyBee-Option konnte eine Möglichkeit geschaffen werden, die Ungenauigkeiten beim Einstellen des Magnetfeldes zu minimieren. Nur mit dieser Option war es möglich reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten. Zudem spielt die Homogenität des magnetischen Profils eine entscheidende Rolle. Wird die Probe bei einer dc-Messung durch die Aufnehmerspulen geführt, so ist es wichtig, dass das Magnetfeld in diesem Bereich äußerst konstant ist. Wie man in Abbildung 113 sehen kann, beträgt die Inhomogenität des angelegten äußeren Magnetfeldes bei $B = 0,1 \text{ mT}$ etwa $\approx 9 \%$. Diese Inhomogenität durchläuft die Probe bei einer Messung mehrmals (je nach Anzahl der durchgeführten scans) und kann zur Folge haben, dass das Messsignal verfälscht wird.

Besser eignet sich dabei ein SQUID-Magnetometer der stationären Bauart, da man bei dieser Bauart von der Homogenität des Magnetfeldes unabhängig ist, weil die Probe nicht bewegt wird. Nachdem die wesentlichen Probleme beim experimentellen Nachweis des PME ausgeschlossen wurden, konnte der PME in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Diese Arbeit zeigt aber auch, mit welchen experimentellen Raffinessen man an diesen Effekt heran gehen muss. Vielmehr zeigt sich das Probensystem SnSe_2 interkaliert mit CoCp_2 als ein zweidimensionaler Supraleiter mit interessanten Pinning Eigenschaften. Besonders das frühe Einsetzen des Pinning-Verhalten führt zu einer Irreführung beim Nachweis des PME in einem SQUID-Magnetometer mit bewegender Probenaufnahme. Bereits bei Magnetfeldern unterhalb von $B_{\text{eff}} = 0,1 \text{ mT}$ können Flussschläuche in die Probe eindringen. $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ zeigt sich als ein Probensystem mit einer sehr geringen Meissnerphase. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob diese überhaupt vorhanden ist [25].

2.7 Zusammenfassung und Diskussion

Ausgangspunkt dieser Dissertation waren zwei Studien, die bereits die Synthese, Struktur und zahlreiche physikalische Eigenschaften von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$, wie einen vermeintlichen Wohllieben-Effekt diskutierten [58; 24]. Das Ziel dieser Arbeit war es, eine systematische Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften des Hybridmaterials $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ in Abhängigkeit des Interkalationsgrades und der Polytypie durchzuführen. Dazu war es nötig, die vorhandenen Synthesebedingungen des Wirtsgitters zu optimieren, um gezielt die beiden polytypen Phasen 2H und 18R zu synthetisieren. Dabei zeigt sich, dass die 18R-Phase deutlich unempfindlicher von den Einflüssen, wie Temperatur, Druck, Einwaage oder Oberflächenbeschaffenheit des Quarzes zu synthetisieren ist, als dies im Falle von 2H- SnSe_2 ist. Als entscheidender Parameter stellte sich der Druck im Reaktionsgefäß heraus. Während die 18R-Phase im Vakuum hergestellt wird, konnten die besten Ergebnisse der 2H-Phase bei Normaldruck erzielt werden. Die synthetisierten Einkristalle wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und z. T. mittels Einkristalldiffraktometrie auf ihre Reinheit und Struktur hin untersucht. Es konnten die bereits bekannten Strukturmerkmale einer $^*1\text{T}$ bzw. $^\dagger 9\text{R}$ -Phase gefunden und bestätigt werden. Die Qualität der Messung konnte dabei im Vergleich zu früheren Arbeiten verbessert werden.

Die erhaltenen SnSe_2 -Einkristalle wurden mit dem Metallocen CoCp_2 interkaliert. Dabei war besonders der zeitliche Interkalationsverlauf von Interesse. *Ex-situ* Interkalationsstudien wurden mit *in-situ* EDXRD-Messungen verglichen. Es zeigte sich ein deutlich langsamerer Interkalationsverlauf in Abhängigkeit der Zeit, als dies von Evans *et al.* beschrieben wird [109]. Die ermittelte Halbwertszeit liegt etwa um einen Faktor ≈ 40 höher, als dies bei Evans *et al.* zu beobachten ist. Als Ursache konnten die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden des Interkalationsfortschrittes ausgemacht werden. Während Evans *et al.* die Abnahme des 001-Röntgenreflexes der Muttersubstanz als Maß für den Fortschritt der Interkalation betrachtet, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Interkalationsfortschritt mittel ICP-OES bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass zwischen dem Aufweiten der Schichten und dem vollständigen Befüllen der Schichtlücken ein zeitlicher Verzug vorhanden ist. Zudem erhält man aus der Röntgenpulverdiffraktion der Versuchsreihe für 2H- SnSe_2 einen Interkalationsmechanismus ausgehend von dem Wirtsgitter in eine Stage-2-Phase, die schließlich in einer Stage-1-Phase endet. Die

* 1T ist die korrekte Bezeichnung der 2H-Phase [33]

† 9R ist die korrekte Bezeichnung der 18R-Phase [33]

Röntgenpulverspektren deuten darauf hin, dass die beiden polytypen Phasen 2H und 18R am Ende ihrer Interkalation in einer gemeinsamen Struktur enden. Die Interkalation von Cobaltocen in SnSe_2 ist in ihrem Verlauf nicht nur abhängig von der Partikelgröße des Wirtsmaterials, sondern scheint auch abhängig von der Polytypie zu sein. Ein Anteil an Cobaltocen von über $x > 30 \%$ konnte nur im Falle der 2H-Phase erreicht werden. Im Falle der 18R-Verbindungen lag der maximale Interkalationsgrad bei $x \approx 27,5 \%$.

Ebenfalls lassen sich in den Polytypen 2H- und 18R-Phasen unterschiedliche physikalische Eigenschaften finden. Über elektrische Transportmessungen wurde das obere kritische Feld B_{c2} bestimmt und die dazugehörige Kohärenzlänge berechnet. Mit steigendem Interkalationsgrad lässt sich in $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ eine Zunahme der Supraleitung zwischen den Schichten erkennen, während die Kohärenzlänge in den Schichten mit steigendem Interkalationsgrad abnimmt. Dies führt zu einem stark anisotropen Charakter des Hybridmaterials bei Interkalationsgraden $x < 10 \%$. Ein maximaler Anisotropiefaktor von $\alpha \approx 346$ konnte für $x = 9,37 \%$ gefunden werden. Dies zeigt einen sehr starken 2D-Charakter der Supraleitung. Für Interkalationsgrade oberhalb von $x > 10 \%$ fällt der Anisotropiefaktor stetig auf einen minimalen Wert von $\alpha \approx 6,2$ für $x = 23,0 \%$ ab. Das Probensystem $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ zeigt sich als anisotroper 3D-Supraleiter. Da die Synthese von 2H-SnSe_2 überwiegend polykristallines Material lieferte, war es nur vereinzelt möglich elektrische Transportmessungen an $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ durchzuführen. Die daraus ermittelten oberen kritischen Felder B_{c2} senkrecht zu den Schichten zwischen $15 \% < x < 20 \%$, steigen ebenfalls kontinuierlich mit steigendem Interkalationsgrad x an. Die oberen kritischen Felder parallel zu den Schichten $B_{c2,\parallel}$ liegen in der Größenordnung von $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$. Der daraus resultierende Anisotropiefaktor α von $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ ist im Interkalationsbereich zwischen $15 \% < x < 20 \%$ etwa $\alpha \approx 23$.

Das untere kritische Feld B_{c1} wurde aus der Neukurve der magnetfeldabhängigen Magnetisierungsmessung bestimmt. In polykristallinen $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ nimmt das untere kritische Feld mit steigendem Interkalationsgrad stetig zu, während für den Fall von polykristallinem $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ eine Abnahme feststellbar ist. Dies konnte durch eine selektive Interkalation von CoCp_2 in spezielle 18R-Schichten mit vergrößerten Schichtlücken erklärt werden. Im Gegensatz dazu läuft die Interkalation in die 2H-Phase völlig willkürlich ab. Alle Schichten werden für die Interkalation als gleichberechtigt angenommen. Zudem konnten äußerst kleine untere kritische Felder ($B_{c1} < 1,75 \text{ mT}$) ermittelt werden und weisen darauf hin, dass die Proben sehr empfindlich gegenüber äußeren Magnetfeldern sind und bei äußerst geringen äußeren Magnetfeldern erste

Pinning-Anzeichen zeigen. Um derartig kleine Magnetfelder von $B < 0,05$ mT mit einem 7-Tesla-Magneten einstellen zu können, wurde für das kommerziell erwerbbares SQUID-Magnetometer MPMS-7 zusammen mit Dipl. Phys. Manuel Presnitz eine externe Stromquelle mittels Software und Hardware integriert [25; 26]. Diese TinyBee-Option ist für Magnetfelder bis zu $B = 20$ mT ausgelegt und erzielt eine signifikant höhere Genauigkeit und Reproduzierbarkeit als in der Standardauslegung des Gerätes. Mit dieser TinyBee-Option können Magnetfelder mit einer Genauigkeit von $\Delta B = 0,001$ mT eingestellt werden. Zusammen mit dieser Geräte-Option und Messungen an einem stationären SQUID-Magnetometer konnte nachgewiesen werden, dass der angenommene Wohllieben-Effekt [24] auf ein Pinning-Verhalten zurückzuführen ist. Somit ist im Probensystem $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ kein paramagnetischer Meissner Effekt vorhanden [25].

Darüber hinaus wurde das magnetische Verhalten von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ systematisch in Abhängigkeit des Interkalationsgrades untersucht. Neben der Supraleitung lässt sich in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ koexistent hysteretisches magnetisches Verhalten eines Ferro- oder Ferrimagneten finden. Während in $2\text{H-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ dieses Phänomen bei allen Interkalationsgraden zu finden ist, lässt sich in $18\text{R-SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ erst ab einem Interkalationsgrad von mehr als $x > 18$ % eine Sättigungsmagnetisierung bis maximal $M_s = 21 \text{ m}\mu_B/\text{f.u.}$ finden. Mit mindestens 18 % Interkalationsgrad werden die Abstände zwischen den befüllten Schichtlücken so klein, dass die magnetischen Momente miteinander koppeln können. Der Ursprung der auftretenden Sättigungsmagnetisierung lässt sich nicht auf Co-Cluster zurückführen, da diese nur vereinzelt gefunden werden konnten und in ihrer Anzahl nicht für das auftretende Moment ausreichen. Durch TGA-Messungen und Thermoversuche an interkaliertem $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ kann man beim Aufheizen der Probe auf Temperaturen oberhalb von $T = 520$ K den Austritt von CoCp_2 oder dessen Abbauprodukte feststellen. Ein Teil des Cobaltocens bleibt jedoch zurück. Die vor dem Heizvorgang vorhandene Supraleitung und Sättigungsmagnetisierung wird dabei vollständig zerstört. Eine vermehrte Anzahl an Cobalt-Cluster kann nicht gefunden werden.

Das supraleitende Schichtsystem $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ ist insbesondere mit der stark anisotropen 18R-Phase ein ideales System zur Untersuchung von 2-dimensionalen supraleitenden Eigenschaften. Durch die Konzentration der Interkalationsverbindung Cobaltocen und die verschiedenen Charaktere der Staging Varianten kann die Anisotropie und damit der 2D-Charakter des Supraleiters variiert werden. Zudem weist $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ durch die Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus eine seltene Kombination der beiden

physikalischen Phänomene auf und könnte als Benchmark-System für zukünftige Studien dienen.

3 Das Hybridmaterial $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$

Im folgenden Kapitel soll eine weitere zweidimensionale Interkalationsverbindung – $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ betrachtet werden.

3.1 Aktueller Stand der Forschung

NbSe_2 zählt ebenso wie SnSe_2 zu den schichtförmig aufgebauten Metaldichalkogeniden. Seit den sechziger Jahren wurde speziell 2H- NbSe_2 aufgrund seines anisotropen Verhaltens, der sehr hohen kritischen Sprungtemperatur von $T_c = 7,2$ K und wegen des vorhandenen Peierls-Übergangs ausgiebig untersucht [207; 208; 209; 210; 211; 212; 213]. Gerade das Auftreten einer Ladungsdichtewelle (CDW; engl. charge density wave) bei $T_{\text{CDW}} = 39$ K und der supraleitende Übergang bei $T_c = 7,2$ K kann bis heute nicht vollständig erklärt werden [214; 215; 216]. Darüber hinaus wurde in 2H- NbSe_2 das seltene supraleitende Phänomen der sogenannten „Reentrant“-Supraleitung (engl. Wiedereintritt) beobachtet [217]. Dabei wird eine Probe unterhalb von T_{c1} supraleitend und der elektrische Widerstand verschwindet. Bei weiterem Abkühlen wird die Probe in einem kleinen Temperaturbereich unterhalb von T_{c2} wieder normalleitend, bis die Probe unterhalb von T_{c3} in die supraleitende Phase wieder eintritt (Schematische Darstellung in Abbildung 71). Ein derartiges Widerstands-Verhalten wurde auch in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ gefunden und soll im Rahmen dieser Arbeit weiteren Studien unterzogen werden.

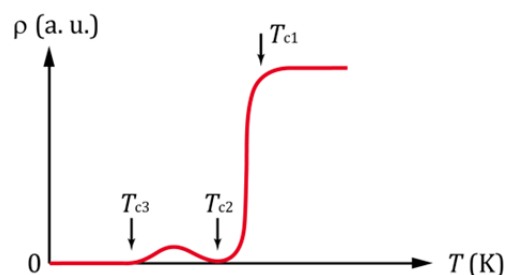


Abbildung 71. Schematische Darstellung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur für eine Verbindung mit Reentrant-Supraleitung.

Dabei wird das schichtförmig aufgebaute 2H-NbSe_2 als Wirtsgitter fungieren und wie bereits in Kapitel 2 mit dem Donormolekül Cobaltocen interkaliert. Besonders die supraleitenden und magnetischen Eigenschaften von $2\text{H-NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ werden im Vergleich zum Wirtsgitter 2H-NbSe_2 diskutiert. Die verwendeten Kristalle wurden im Rahmen einer Diplomarbeit von Jasmin Reiners an der Universität Augsburg hergestellt [218].

3.2 Synthese mittels chemischen Transports

Wie auch schon bei SnSe_2 erfolgte die Synthese von NbSe_2 über chemischen Transport der Ausgangselemente mit Iod als Transportmittel. In Kapitel 4.1.4 sind die experimentellen Details aufgeführt. Eine Syntheseanleitung ist der Diplomarbeit von Jasmin Reiners zu entnehmen [218]. Wie bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben, existieren auch für die Verbindung NbSe_2 verschiedene polytype Phasen. Es zeigte sich, dass die Synthese von phasenreinem 2H-NbSe_2 deutlich einfacher zu verwirklichen ist, als dies für 2H-SnSe_2 der Fall ist. Meist wurde das Material auf die Produkt-Seite (kälter) transportiert. Es entstand in der Regel ein sehr gleichmäßiges und feinkristallines Produkt. In Ausnahmefällen wuchsen Einkristalle in Form dünner Plättchen mit einer Größe von mehr als 3 mm Kantenlänge in der kristallographischen *ab*-Ebene, die dann für elektrische Transportmessungen und spezifische Wärmemessungen Verwendung fanden. Die in Abbildung 72 dargestellten mikroskopischen Aufnahmen von 2H-NbSe_2 wurden mit dem in Kapitel 4.5 beschriebenen REM aufgenommen.

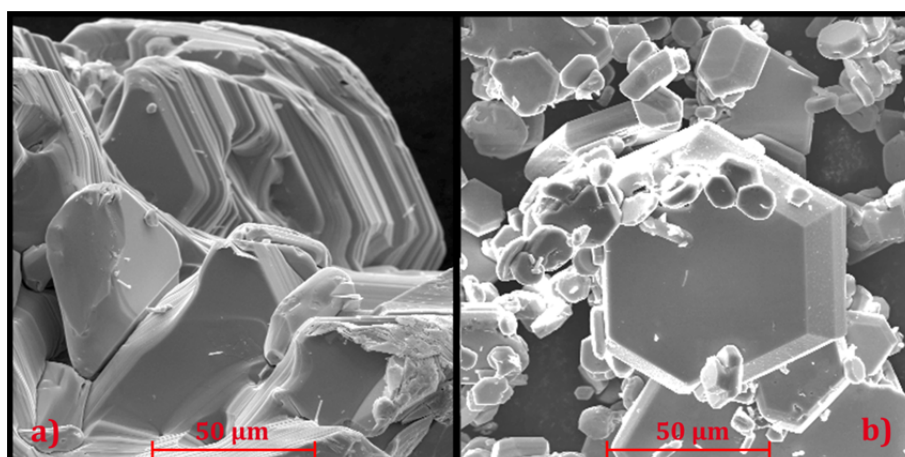


Abbildung 72. a) REM-Aufnahmen eines Einkristalls von 2H-NbSe_2 (JR1496) und b) polykristallinem Material (JR1480).

In Abbildung 72a) ist ein NbSe_2 -Einkristall gezeigt, während Abbildung 72b) polykristallines NbSe_2 darstellt. Gut zu erkennen ist, wie auch schon bei SnSe_2 , der schichtförmige Charakter des Materials. Auch ist in polykristallinen NbSe_2 bereits eine hexagonale Grundform zu sehen. Die Kanten der Kristalle zeichnen sich äußerst scharf ab, was ein erster Hinweis auf eine sehr hohe Proben-Kristallinität ist. Es ist zu erwarten, dass die Kristallinität von NbSe_2 im Vergleich zu SnSe_2 deutlich erhöht ist und kann mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt werden (siehe Kapitel 3.3.2).

3.3 Charakterisierung des Wirtsgitters

Alle Ansätze wurden mittels ICP-OES auf ihren Nb- und Se-Gehalt untersucht und ihre Stöchiometrie bestimmt. Eine Übersicht der erhaltenen Stöchiometrien ist dem Anhang in Tabelle 32 zu entnehmen. Mittels Röntgenpulverdiffraktion wird die Probe auf Verunreinigungen und weitere polytype Phasen (Fremdphasen) im Material untersucht.

3.3.1 Die Polytypie im Wirtsgitter

Auch für NbSe_2 sind verschiedene polytype Strukturen bekannt. Man kann u. a. die Polytypen 2H, 4H und 3R finden. Die mit am häufigsten auftretende polytype Phase ist 2H- NbSe_2 . In diesem Fall ist die Nomenklatur nach Ramsdell korrekt verwendet worden [79]. Projiziert man die 2H-Struktur auf die (110)-Ebene, so erhält man die in Abbildung 73 dargestellte Schichtabfolge.

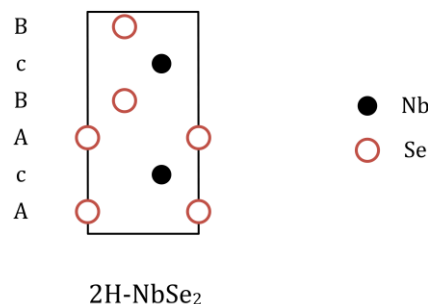


Abbildung 73. Schichtabfolge von 2H-NbSe₂ dargestellt durch die Projektion auf die (110)-Ebene. Anionenlagen werden mit Großbuchstaben, Kationenlagen mit Kleinbuchstaben markiert. Man erhält die Schichtenabfolge AcA BcB für die 2H-Struktur.

3.3.2 Röntgenbeugungsstudie an 2H-NbSe₂

Die erhaltenen NbSe₂-Kristalle wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf Verunreinigungen und Fremdphasen hin untersucht. In Abbildung 74 ist das Ergebnis einer Rietveld-Verfeinerung unter Verwendung der LeBail-Methode [86] gezeigt.

Für die Strukturverfeinerung wurde das hexagonale Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ verwendet. Die Verfeinerung ergab die Zellkonstanten $a = b = 3,4446 \text{ \AA}$ und $c = 12,5471 \text{ \AA}$ und die dazugehörigen R -Faktoren $R_F = 5,02 \%$, $R_p = 6,53 \%$ und $R_{wp} = 10,29 \%$.

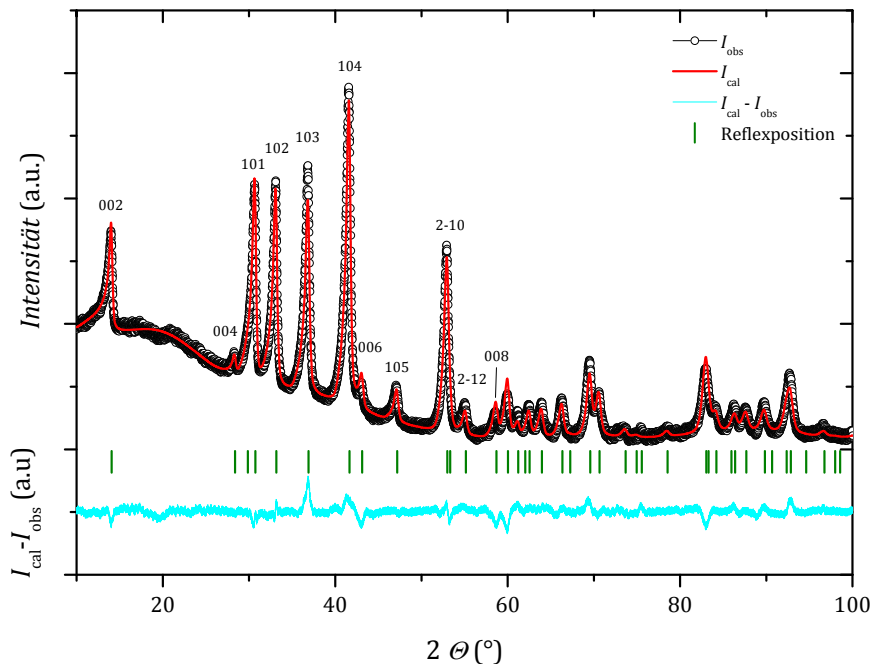


Abbildung 74. Röntgenbeugungsstudie an 2H-NbSe₂ (JR1496) mit der dazugehörigen Rietveld-Verfeinerung. Die beobachteten Bragg-Intensitäten sind mit schwarzen Kreisen (I_{obs}), die dazugehörige Verfeinerung mit einer roten Linie (I_{cal}), die Reflexpositionen in grün und die Abweichungen ($I_{\text{cal}} - I_{\text{obs}}$) in blau dargestellt. Für die Verfeinerung wurde zwischen $2\theta = 4^\circ$ und $2\theta = 47^\circ$ durchgeführt. Das experimentell ermittelte Diffraktogramm wurde mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ aufgenommen. Die Verfeinerung wurde mit Jana2006 durchgeführt [87]. Details sind Kapitel 4.1.4.2 zu entnehmen.

Für die Einkristallmessung an 2H-NbSe₂ wurde ein hexagonal vorgeformter Kristall mit scharfen Kanten und einer stark glänzenden schwarz-metallischen Oberfläche ausgewählt. Eine Vielzahl der untersuchten Einkristalle wiesen eine systematische Verzwillingung auf (Verdrehung um die kristallographische c -Achse in der ab -Ebene). Die in dieser Arbeit gezeigte Einkristalldiffraktometrie-Studie wurde an einem $0,026 \times 0,027 \times 0,030 \text{ mm}$ großen Kristall bei Raumtemperatur mit dem in Kapitel 4.1.1.1 vorgestellten Dreikreisdiffraktometer durchgeführt. Einzelheiten der Messung sind Kapitel 4.1.4 zu entnehmen. Es ergibt sich für den verzwillingten Kristall die hexagonale Elementarzelle der

Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Int. Tab. Nr. 194) mit den Zellparametern $a = b = 3,44100(10) \text{ \AA}$ und $c = 12,5333(8) \text{ \AA}$. In Abbildung 75 ist eine räumliche ORTEP-Darstellung von $2H\text{-NbSe}_2$ zu sehen.

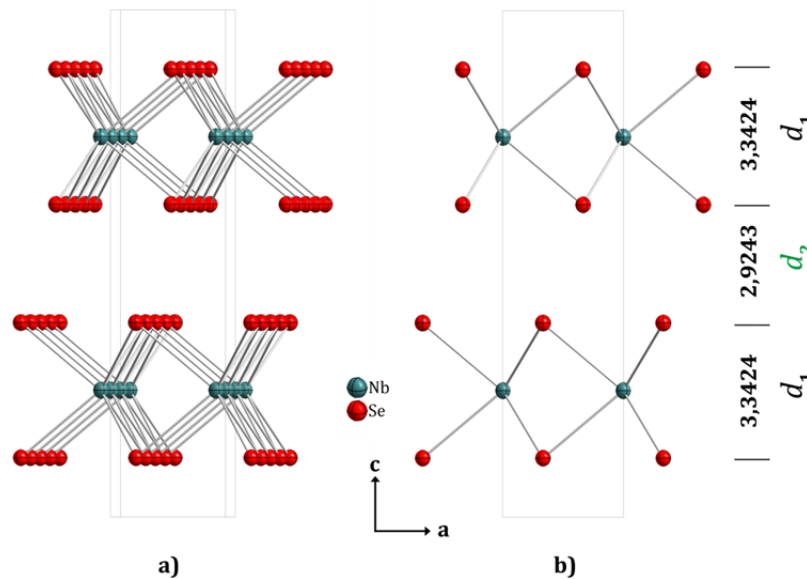


Abbildung 75. ORTEP-Darstellung von $2H\text{-NbSe}_2$ bei Raumtemperatur. Schwingungsellipsoide mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In Abbildung a) ist eine räumliche Perspektive gewählt, während in Abbildung b) die Blickrichtung entlang der b -Achse ausgerichtet ist.

Die Schichtdicke einer Se-Nb-Se Schicht beträgt $d_1 = 3,3424 \text{ \AA}$, während die Van-der-Waals-Lücke zwischen den Se-Nb-Se-Schichten $d_2 = 2,9243 \text{ \AA}$ groß ist. Die Ausdehnung einer MX_2 -Schicht ist im Fall von Niob um $\Delta d_1 = 0,2052 \text{ \AA}$ größer als im Fall von Zinn. Im Falle von $2H\text{-NbSe}_2$ sind in einer Einheitszelle zwei NbSe_2 -Schichten und zwei Schichtlücken abwechselnd gestapelt. Pro Einheitszelle können damit zwei Schichten aufgeweitet werden.

3.4 Interkalationsstudien von NbSe_2

Durch den schichtförmigen Charakter von 2H-NbSe_2 eignet es sich gut als Wirtsgitter für Interkalationen und wurde bereits mit zahlreichen organischen Verbindungen oder Metallen interkaliert [219; 220; 221; 222; 223; 224; 214; 225]. Auch die Interkalation mit Cobaltocen oder Nickelocen wurde bereits durch Dines *et al.* beschrieben. Er bestimmte für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,31}$ eine Aufweitung der c -Achse von $5,53 \text{ \AA}$ [49]. Physikalische Charakterisierungen wurden nicht durchgeführt.

Alle Interkalationen im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Schutzgas in einer Argonbox durchgeführt. Eine bestimmte Menge des Wirtsgitters wurde mit etwa der gleichen Menge an Cobaltocen mit 4 ml Acetonitril versetzt und für 28 Tage bei $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ in einen Heizblock gestellt. Nach Ablauf der Interkalationszeit wird die überschüssige Lösung abgezogen und die verbleibenden Kristalle mehrfach mit Acetonitril gewaschen bis die Lösung klar erscheint. Vor der Weiterverwendung der interkalierten Kristalle werden diese getrocknet. Eine genaue Beschreibung ist Kapitel 4.1.4 zu entnehmen. Ausgewählte einkristalline Plättchen (bis zu 5 mm Kantenlänge in der ab -Ebene) wurden für die physikalischen Messungen verwendet, während das polykristalline Material unter anderem für Röntgenpulverdiffraktionsstudien Verwendung fand. In Abbildung 76 ist das erhaltene Pulver-Diffraktogramm der interkalierten Spezies $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ im Vergleich zum Wirtsgitter 2H-NbSe_2 vor der Interkalation dargestellt. Man erkennt eine deutliche Verschiebung der Reflexe der $(00l)$ -Serie zu kleineren Winkeln. Mit Hilfe des Programms *CELREF3* wurde die Aufweitung bestimmt [114; 115]. Man erhält eine c -Achse in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ von $c = 23,81 \text{ \AA}$. Dies entspricht einer Aufweitung pro Schichtlücke von $5,64 \text{ \AA}$. Darüber hinaus sind die sehr schmalen Reflex-Profile und das gute Signal/Rausch-Verhältnis ein deutliches Zeichen für eine gute Kristallinität des Materials.

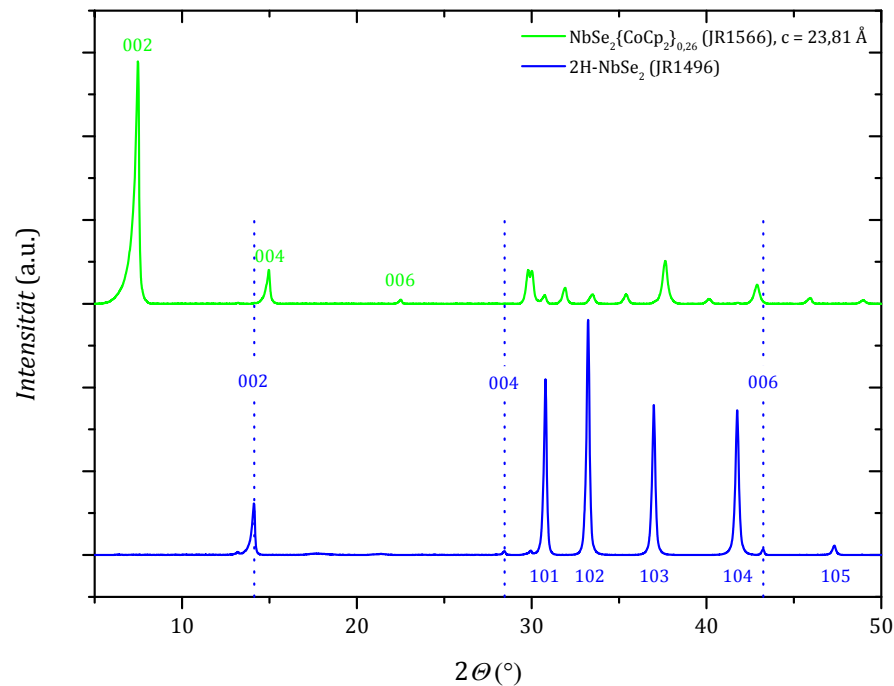


Abbildung 76. Röntgenbeugungsstudie von NbSe₂{CoCp₂}_{0.26} (oben; JR1566) und 2H-NbSe₂ (unten; JR1496). Das experimentell ermittelte Diffraktogramm wurde mit CuK_α-Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) aufgenommen. Mittels der Software EVA wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt [85].

Dies zeigt sich auch in REM-Aufnahmen der interkalierten Spezies. Man kann deutlich in Abbildung 77a) und b) erkennen, dass die Kristalle auch nach der Interkalation eine hexagonale Grundform besitzen und sich die Kanten sehr scharf darstellen lassen. Besonders an den Randbereichen der Schichten in *ab*-Richtung kann man ein Auffächern der Schichten erkennen, was als erster Nachweis auf das Eindringen von Cobaltocen in die Schichtlücken gilt. Im Zentrum der *ab*-Ebenen der abgebildeten Kristalle ist eine Einbuchtung zu erkennen (Abbildung 77b)), was vermuten lässt, dass dort noch kein/wenig Cobaltocen eingedrungen ist. Daher muss man davon ausgehen, dass die Interkalation noch nicht vollständig abgeschlossen ist und das Cobaltocen in den Schichten nicht homogen verteilt ist. Daher wird der bestimmte Interkalationsgrad mittels ICP-OES als mittlerer Interkalationsgrad $\bar{x} = 26 \text{ \%}$ betrachtet.

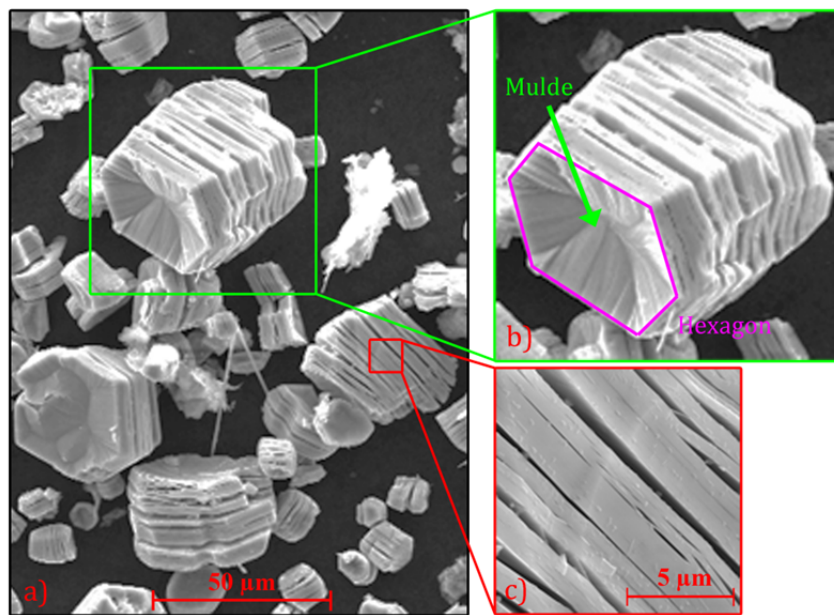


Abbildung 77. a) REM-Aufnahme von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1519). Zur Verdeutlichung ist in Abbildung b) ein Kristall mit einer hexagonalen Grundstruktur und einer Mulde gezeigt. Teilabbildung c) zeigt die Schichtstruktur des Kristalls.

3.5 Hochtemperatureigenschaften von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$

Für die elektrischen Transportmessungen von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ wurden Kristalle mit einer Kantenlänge von mindestens 2 mm Länge ausgewählt und mit der in Kapitel 4.3 beschriebenen Methode kontaktiert. Es konnten Widerstandsmessungen in *ab*-Richtung durchgeführt werden. Messungen senkrecht zu den Schichten waren trotz der Kontaktierung der Proben nach der Methode von Edwards *et al.* nicht möglich [226]. Die in Abbildung 78 dargestellten Messungen des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur wurden für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ mit einem PPMS-14 von QUANTUM DESIGN von Dr. Michael Baenitz am MPI für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden durchgeführt. Dieses Gerät ist baugleich mit dem PPMS-9 aus Kapitel 4.3, jedoch steht ein supraleitender Magnet für Magnetfelder bis zu $B = 14 \text{ T}$ zur Verfügung. Sowohl 2H-NbSe_2 als auch $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ zeigen im Temperaturbereich zwischen $T \approx 7,5 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ metallisches Verhalten. Während 2H-NbSe_2 bei einer Übergangstemperatur von $T_c = 7,2 \text{ K}$ in die supraleitende Phase übergeht, kann man für die interkalierte Probe eine supraleitende Übergangstemperatur von $T_c = 7,35 \text{ K}$ finden. Diese geringfügige Zunahme der supraleitenden Sprungtemperatur ist dahingehend bemerkenswert, da NbSe_2 bislang mit jeglichen Interkalaten bzw. Legierungen eine Abnahme von T_c zeigt. Eine Übersicht der literaturbekannten NbSe_2 -Derivate ist in Tabelle 8 gezeigt.

Probe	$T_c \text{ (K)}$	Nr.
2H-NbSe_2	7,20	JR1495
$\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$	7,35	JR1566
4H-NbSe_2	6,5	[227]
$\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ ($0,05 < x < 0,3$)	6,88 – 4,61	[228]
$\text{NbSe}_2\{\text{NH}_3\}_1$	0,6	[219]
$\text{NbSe}_2\{\text{CH}_3\text{NH}_2\}_{0,5}$	0,95	[219]
$\text{NbSe}_2\{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2\}_{0,5}$	1,20	[219]
$\text{NbSe}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{NH}\}$	3	[219]
$\text{NbSe}_2\{(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}\}$	1,3	[219]
$\text{NbSe}_2\{\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2\}$	1,1	[219]
$\text{NbSe}_2\{\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_2\}$	0,9	[219]
$2\text{H-Ga}_{0,05}\text{NbSe}_2$	$< 7 \text{ K}$	[214]
Co_xNbSe_2 ($0,0045 < x < 0,016$)	6,6 – 5,0	[229]
Mn_xNbSe_2 ($0,0012 < x < 0,0045$)	5,8 – 3,4	[229]
Fe_xNbSe_2 ($0 < x < 0,33$)	-	[230]

Tabelle 8. Übersicht der gefundenen NbSe_2 -Hybridmaterialien und ihrer jeweiligen supraleitenden Sprungtemperaturen T_c .

Um eine Einschätzung der Reinheit bzw. der Qualität der verwendeten Kristalle zu erhalten, wurde das Restwiderstandsverhältnis (*RRR*-Wert; von engl. **r**esidual **r**esistance **r**atio) aus dem spezifischen Widerstand bei $T = 300 \text{ K}$ und $T = 7,5 \text{ K}$ berechnet. Je höher dieses Verhältnis ausfällt, desto qualitativ hochwertiger (weniger Gitterdefekte) ist der benutzte Kristall. Der *RRR*-Wert kann für 2H-NbSe_2 ($\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$) zu 37 (33) bestimmt werden, wenn man das Verhältnis des spezifischen Widerstandes bei $T = 300 \text{ K}$ zu $T = 7,5 \text{ K}$ berechnet (kurz oberhalb des supraleitenden Übergangs). Er zeigt, dass die Qualität der verwendeten Kristalle überdurchschnittlich gut ist und liegt über den *RRR*-Werten der Literatur (siehe dazu Vergleich in Tabelle 9). Ein Zusammenhang zwischen dem *RRR*-Wert und der supraleitenden Sprungtemperatur ist aus Tabelle 9 nicht zu erkennen. Durch die Interkalation mit Cobaltocen sinkt der *RRR*-Wert geringfügig auf einen Wert von 33 ab. Diese geringe Abnahme ist ein Indiz, dass die Kristallqualität nur unwesentlich unter der Interkalation leidet.

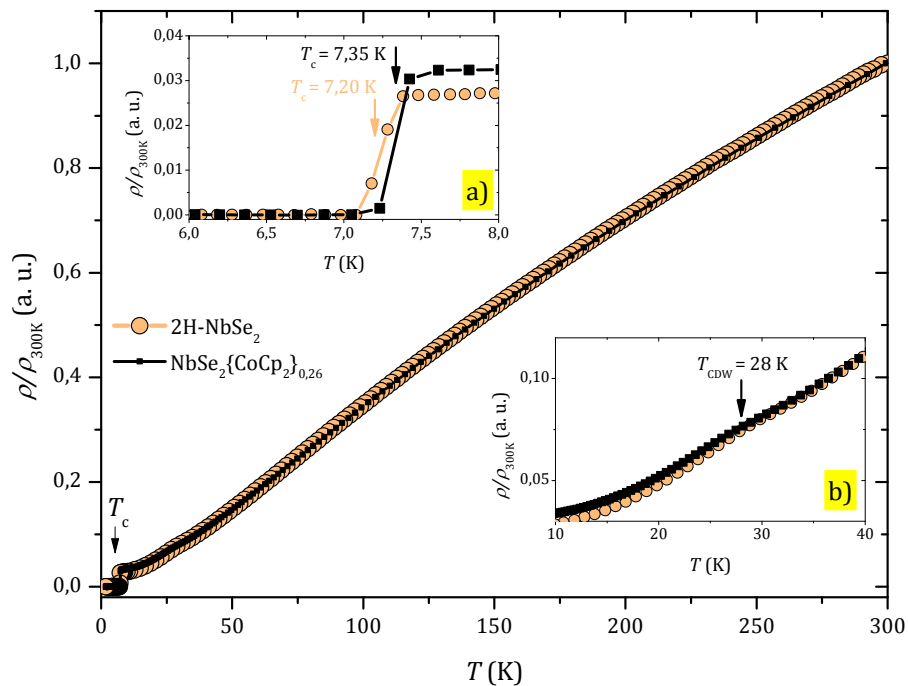


Abbildung 78. Elektrische Transportmessungen von 2H-NbSe_2 (JR1495) und $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) in *ab*-Richtung. Die Daten wurden auf den Wert bei Raumtemperatur normiert und sind in Abhängigkeit der Temperatur zwischen $T = 1,8 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ gezeigt. Insert a) zeigt eine Vergrößerung im Bereich des supraleitenden Übergangs an. Insert b) zeigt eine Vergrößerung des Bereiches zwischen $T = 10 \text{ K}$ und $T = 40 \text{ K}$, in dem eine schwache Ladungsdichtewelle zu erkennen ist.

Weiterhin verändert sich der Verlauf des normierten Widerstandes im Temperaturbereich zwischen $T = 7,5$ K und $T = 300$ K durch die Interkalation unwesentlich. Das Wirtsgitter und die interkalierte Probe zeigen eine schwache Ladungsdichtewelle bei $T_{\text{CDW}} \approx 28$ K. Diese Temperatur stimmt mit den veröffentlichten Temperaturen in der Literatur nicht ganz überein. Meist wird eine Übergangstemperatur T_{CDW} von $T_{\text{CDW}} \approx 35$ K genannt [227].

Probe	Nr.	T_c (K)	$\rho_{300\text{K}}$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	$P_{7,5\text{K}}$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	$RRR = \frac{\rho_{300\text{K}}}{\rho_{7,5\text{K}}}$
2H-NbSe ₂	JR1495	7,20	64,03	1,71	37
NbSe ₂ {CoCp ₂ } _{0,26}	JR1566	7,35*/7,39†/7,18‡/7,12§	229,16	6,95	33
2H-NbSe ₂	[231]	7,01			41
2H-NbSe ₂	[228]	7,29			32
2H-NbSe ₂ c)	[232]	7,34			30
2H-NbSe ₂ d)	[232]	7,18			33
2H-NbSe ₂ e)	[232]	7,29			32
2H-NbSe ₂ f)	[232]	7,39			35
2H-NbSe ₂	[227]	7,40			66

Tabelle 9. Übersicht der charakteristischen Parameter aus den Transportmessungen im Vergleich zur Literatur.

In Abbildung 79 ist eine Suszeptibilitätsmessung in einem äußeren Magnetfeld von $B = 1$ T gezeigt. Betrachtet man im Temperaturbereich zwischen $T = 2$ K und $T = 300$ K Suszeptibilitätsmessungen an 2H-NbSe₂ (NbSe₂{CoCp₂}_{0,26}), so erhält man für $T > 8$ K einen Pauli-Paramagnetismus von $\chi_p \approx 0,5$ ($\chi_p \approx 2,47$) memu/mol. Damit stimmt die erhaltene Suszeptibilität von 2H-NbSe₂ im Rahmen des Fehlers mit der Literatur überein. Bartolome *et al.* findet für 2H-NbSe₂ einen Pauli-Paramagnetismus von $\chi_p \approx 0,2$ memu/mol [233]. Er zeigte, dass der Hauptbeitrag der Suszeptibilität von freien Elektronen herrührt und dieser unter Beschuss der Proben mit hochenergetischen Elektronen zunimmt. Im Fall von NbSe₂{CoCp₂}_{0,26} wird durch Interkalation mit dem Elektronendonator Cobaltocen und dem damit verbundenen Ladungsübertrag in das Leitungsband des Wirtsgitters die elektronische Struktur verändert. Mit

* Aus Widerstandsmessungen in Abbildung 78 bei einer Schrittweite von $\Delta T \approx 0,2$ K

† Aus Widerstandsmessungen in Abbildung 88a bei einer Schrittweite von $\Delta T \approx 0,02$ K

‡ Aus Suszeptibilitätsmessungen in Abbildung 80

§ Aus spezifischen Wärmemessungen in Abbildung 84

$$\chi_P = \frac{3n\mu_B^2}{2E_F} \quad (3.1)$$

ist bei einer Zunahme des Pauli-Paramagnetismus auch eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration n zu erwarten, wenn man davon ausgeht, dass die Fermi-Energie gleich bleibt. Diese Zunahme der Ladungsträgerkonzentration bewirkt auch eine Umverteilung der Elektronendichte im Kristall, was z. B. in einer Veränderung der Intensitäten von Röntgenpulverspektren sichtbar werden kann [234; 235].

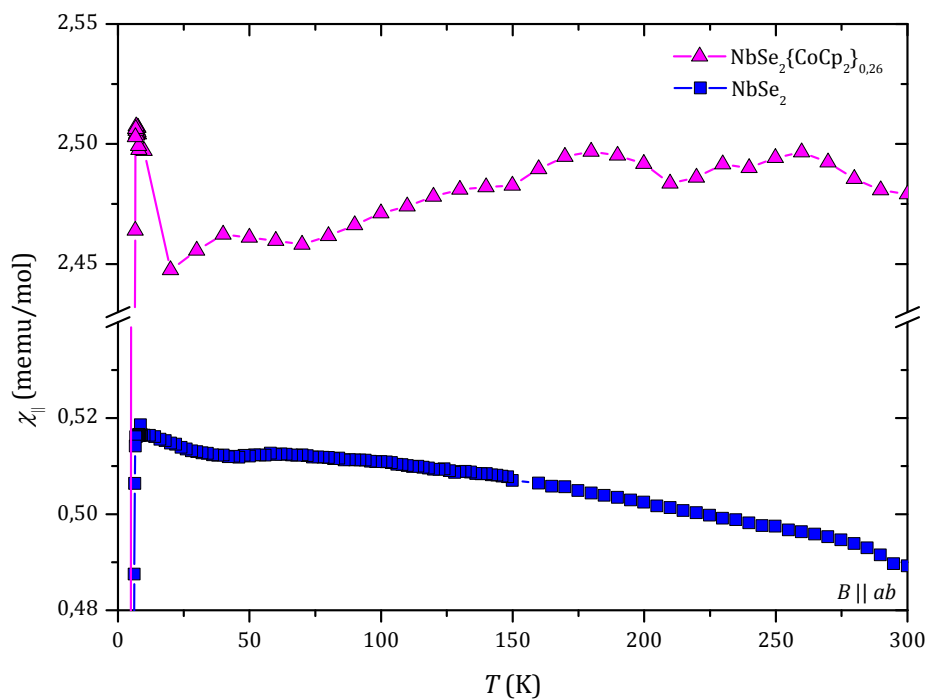


Abbildung 79. Magnetische Suszeptibilität $\chi_{||}(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur von einkristallinem 2H-NbSe_2 (JR1496) und $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.26}$ (JR1566). Das angelegte äußere Magnetfeld von $B = 1$ T wurde parallel zu den ab -Schichten angelegt. Die Messungen senkrecht zu den Schichten zeigen keine wesentlichen Unterschiede im Hochtemperaturverhalten für $T > 8$ K. Daher wurde auf eine Darstellung verzichtet.

3.6 Supraleitende Eigenschaften von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$

In den folgenden Kapiteln sollen die supraleitenden Eigenschaften des Hybridmaterials $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ diskutiert werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels dc- und ac-Suszeptibilitätsmessungen, spezifischer Wärmemessungen und spezifischer Widerstandsmessungen.

3.6.1 DC-Suszeptibilitätsmessungen bei tiefen Temperaturen

Um weitere charakteristische Größen eines Supraleiters bestimmen zu können, wurden dc-Suszeptibilitätsmessungen parallel und senkrecht zu den Schichten der Probe unternommen. Die Volumenssuszeptibilität von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ im Temperaturbereich zwischen $T = 2 \text{ K}$ und $T = 8 \text{ K}$ ist in Abbildung 80 dargestellt.

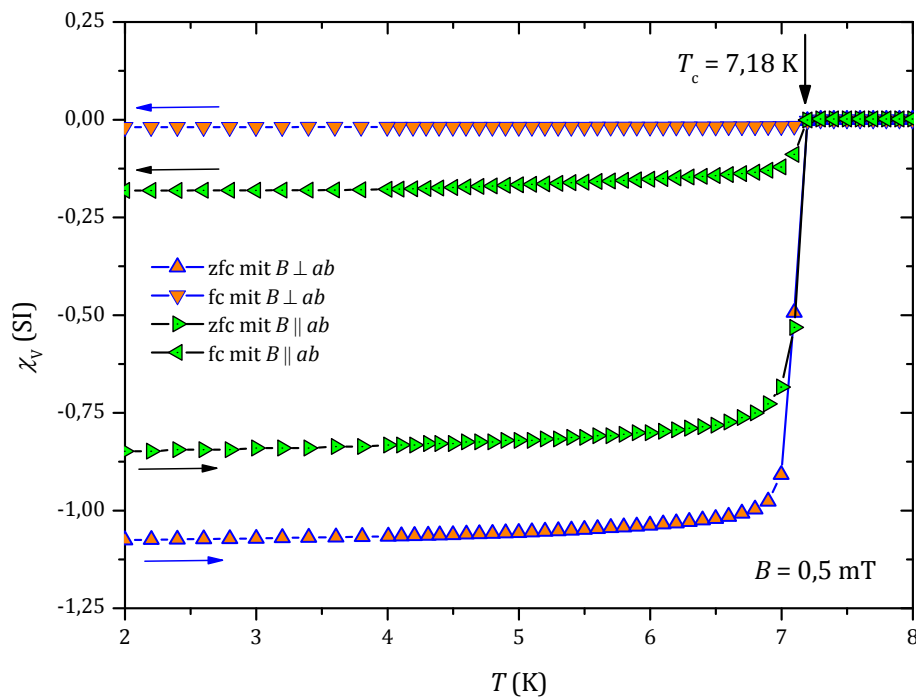


Abbildung 80. Zfc- und fc-Suszeptibilität von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) senkrecht und parallel zu den ab -Schichten in einem Magnetfeld von $B = 0,5 \text{ mT}$. Für die Messung senkrecht zu den Schichten wurde ein Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0,8$ berücksichtigt.

Zu erkennen ist ein sehr scharfer supraleitender Übergang bei $T_c = 7,18$ K in beiden Messrichtungen (zfc und fc). Die zfc-Messungen zeigen eine Volumenssuszeptibilität von $\chi_v \approx -1,07$ senkrecht bzw. $\chi_v \approx -0,85$ parallel zu den ab -Schichten und sind damit ein klarer Hinweis auf Bulk-Supraleitung. Für die Suszeptibilitätsmessung senkrecht zu den Schichten wurde der Entmagnetisierungsfaktor nach Kapitel 4.2.6 mit Hilfe eines Bleiplättchens zu $N = 0,8$ bestimmt und in der dargestellten Kurve berücksichtigt. Die bei der Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors auftretenden Abweichungen (± 5 % abgeschätzt) können für den geringfügig zu groß ausfallenden Diamagnetismus ($\chi_{v,\perp} = -1,07$) mit B senkrecht zu den ab -Ebenen verantwortlich gemacht werden. Zur Bestimmung des unteren kritischen Feldes B_{c1} und weiterer supraleitender Parameter wurden Magnetisierungsmessungen senkrecht und parallel zu den Schichten in äußeren Magnetfeldern bis zu $B = 7$ T durchgeführt. Eine Magnetisierungsmessung parallel und senkrecht zu den Schichten bei $T = 2$ K und 10 K ist in Abbildung 81 gezeigt. Für die Magnetisierungsmessung bei $T = 2$ K senkrecht zu den Schichten erhält man eine deutlich stärkere Magnetisierung (Faktor ≈ 5), als dies für externe Magnetfelder parallel zu den Schichten der Fall ist und lässt sich mit der Anisotropie der Probe erklären. Magnetisierungsmessungen bei einer Temperatur von $T = 10$ K zeigen über den gesamten Messbereich einen linearen paramagnetischen Verlauf. Auffällig ist in Abbildung 81b) und Abbildung 81c) ein Abknicken der Magnetisierungsmessung bei $T = 2$ K von dem Verlauf der Magnetisierungsmessung bei $T = 10$ K bei einem externen Magnetfeld von $B \approx 3,6$ T. Wie auch spezifische Wärmemessungen an dem identischen Kristall (Kapitel 3.6.2) und das dazugehörige B - T -Phasendiagramm (Kapitel 3.6.5) zeigen, besitzt $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ bei einer Temperatur von $T = 2$ K ein oberes kritisches Feld B_{c2} senkrecht zu den Schichten von $B_{c2,\perp} = 3,6$ T. Damit stimmt der 0-Durchgang der Magnetisierungsmessung $B_{2K}(0) = 2,6$ T nicht mit dem oberen kritischen Feld B_{c2} aus spezifischen Wärmemessungen überein. Unter der Annahme, dass sich die Magnetisierung von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ in der supraleitenden Phase aus verschiedenen Beiträgen zusammensetzt, kann man von der Magnetisierungskurve bei $T = 2$ K den linearen Beitrag der Magnetisierung bei $T = 10$ K subtrahieren, um den rein supraleitenden Beitrag der Magnetisierung zu extrahieren. Man erhält die in Abbildung 82 und Abbildung 83 dargestellten Differenz-Kurven, die im Folgenden für die Auswertung herangezogen werden.

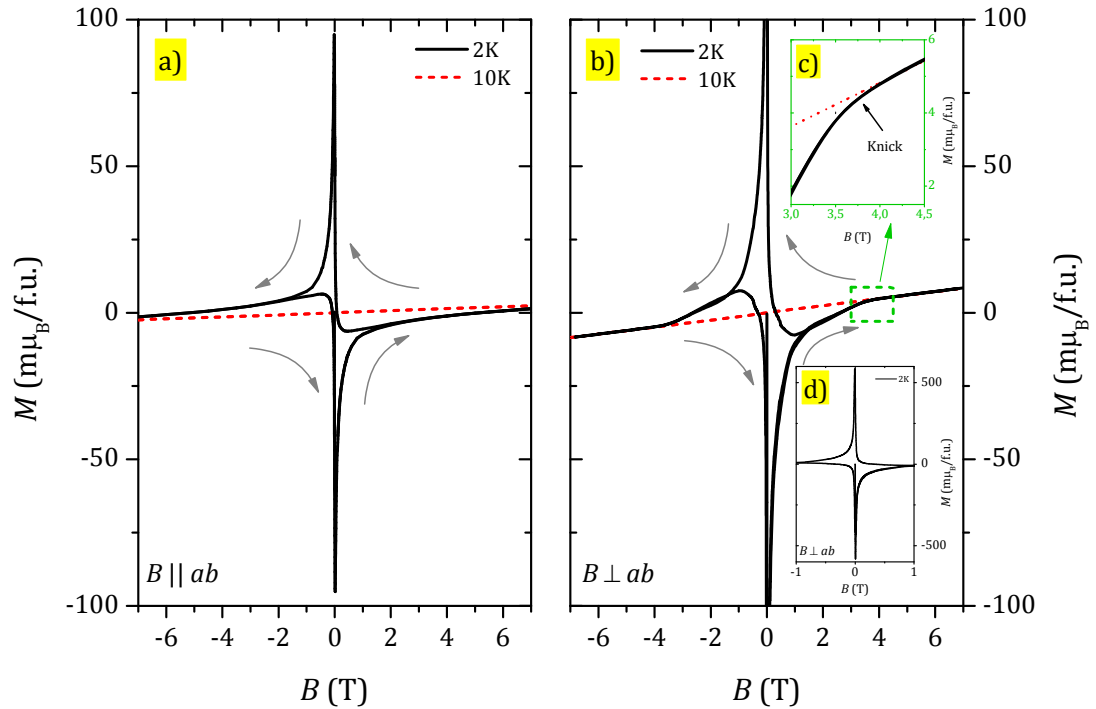


Abbildung 81. Experimentell ermittelte magnetfeldabhängige Magnetisierungskurve von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) bei $T = 2\text{ K}$ und $T = 10\text{ K}$ a) parallel und b) senkrecht zu den ab -Schichten; Teilabbildung c) zeigt eine vergrößerte Darstellung des Messbereiches zwischen $B = 3\text{ T}$ und $B = 4,5\text{ T}$; Teilabbildung d) zeigt die vollständige Magnetisierungskurve senkrecht zu den Schichten in einem externen Magnetfeld zwischen $B = -1\text{ T}$ und $B = 1\text{ T}$.

Für eine bessere Darstellung wird die erhaltene Magnetisierung bei $T = 2\text{ K}$ in den für die Auswertung relevanten Regionen vergrößert dargestellt (siehe Abbildung 82). Gut zu erkennen ist das typische Verhalten eines harten Typ-II Supraleiters in Abbildung 82a). Die eingeschlossene Fläche der 2K-Messung ist deutlich größer, als die der 5K-Messung und spiegelt das Abnehmen der Supraleitung für $T \rightarrow T_c$ wieder. Aus der Neukurve in Abbildung 82b) erhält man durch ein erstes Abweichen des Messverlaufs von der linearen Anpassung der ersten sechs Messpunkte um 2,5 % (siehe auch Kapitel 4.2.6) zwischen $B = 0$ und $B = 0,25\text{ mT}$ das untere kritische Feld $B_{c1}(T)$. Dies kann zu $B_{c1}(2\text{ K}) = 1,2\text{ mT}$ bzw. $B_{c1}(5\text{ K}) = 0,75\text{ mT}$ bestimmt werden. Mit Gleichung (2.15) können die erhaltenen unteren kritischen Felder bei $T = 2\text{ K}$ und $T = 5\text{ K}$ auf eine Temperatur $T = 0\text{ K}$ extrapoliert werden. Im Fall von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ erhält man ein unteres kritisches Feld parallel zu den ab -Schichten von $B_{c1,\parallel}(0\text{ K}) = 1,32\text{ mT}$. Dies ist deutlich kleiner, als das untere kritische Feld des Wirtsgitters NbSe_2 ($B_{c1,\parallel}(0\text{ K}) = 3,9\text{ mT}$ [154]). Eine Interkalation und die damit verbundene Aufweitung

der Schichten bewirkt somit einen Abfall des unteren kritischen Feldes um einen Faktor ≈ 3 im Vergleich zum Wirtsgitter. Betrachtet man das magnetische Moment in Segment 1 und 2 in Abbildung 82a) bzw. in einer Vergrößerung des Hochfeldbereichs in Abbildung 82c), so kann man von hohen Feldern her kommend einen reversiblen Verlauf der Magnetisierung zwischen $B = 7 \text{ T}$ und $B_{c,\text{rev}} = 3,8 \text{ T}$ ($B_{c,\text{rev}} = 0,6 \text{ T}$) in der 2K(5K)-Messung erkennen. In diesem Bereich kann magnetischer Fluss in Form von quantisierten Flussschläuchen in die Probe eindringen und sich dort frei und reversibel bewegen. Verfolgt man den Magnetisierungsverlauf zu kleinen Feldern weiter, so werden die frei beweglichen Flussschläuche bei $B < B_{c,\text{rev}}$ in ihrer Bewegung eingeschränkt bzw. festgehalten, was im weiteren Verlauf zu einem starken Anstieg der Magnetisierung zu positiven Werten führt (Segment 2 in Abbildung 82a)). Weiter kann man in Abbildung 82c) im Fall der 5K-Messkurve das obere kritische Feld aus der Magnetisierungsmessung bestimmen. Dies ist am Vorzeichenwechsel des Durchgangs durch $M = 0$ zu erkennen und lässt sich zu $B_{c2}(5\text{K}) = 5,1 \text{ T}$ bestimmen und stimmt mit dem oberen kritischen Feld aus den Widerstandsmessungen nahezu perfekt überein (siehe dazu Kapitel 3.6.5).

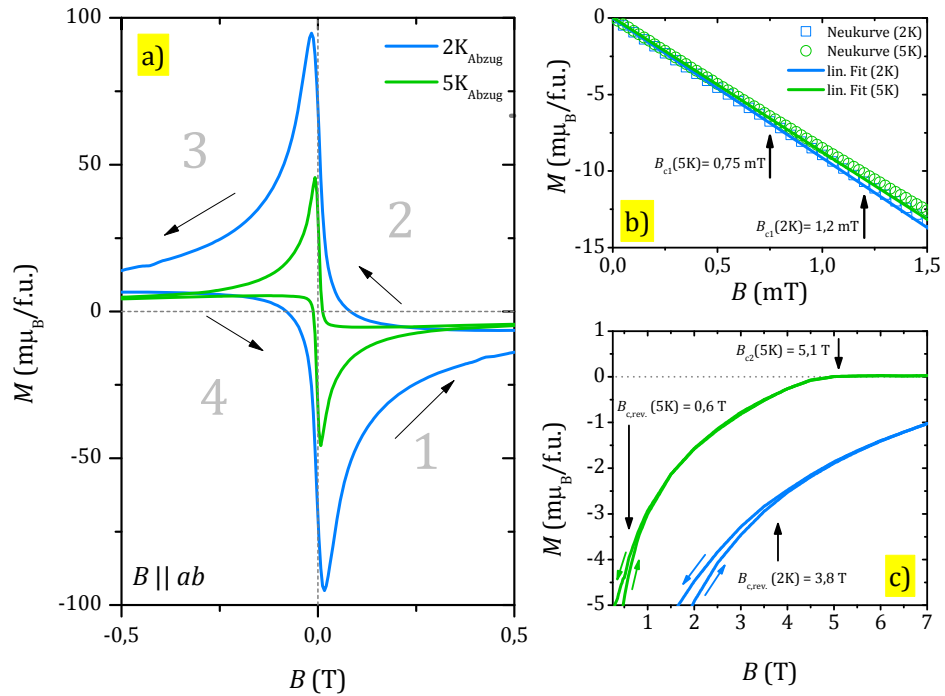


Abbildung 82. Magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessung von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ a) mit der charakteristischen supraleitenden Hysterese bei $T = 2\text{ K}$ und $T = 5\text{ K}$. Abbildung b) zeigt die Neukurven bei $T = 2\text{ K}$ und $T = 5\text{ K}$ mit den dazugehörigen linearen Anpassungen der ersten fünf Datenpunkte zur Bestimmung von B_{c1} . Abbildung c) zeigt das supraleitende Verhalten in hohen Magnetfeldern bis $B = 7\text{ T}$. Das Magnetfeld wurde parallel zu den Schichten angelegt.

Im Fall der 2K-Messung nimmt die Magnetisierung bei hohen positiven Magnetfeldern für $B \rightarrow 7\text{ T}$ negative Werte an und zeigt, dass sich die Probe in einem äußeren Magnetfeld von $B = 7\text{ T}$ noch in der supraleitenden Phase befindet. Aus diesem Grund konnte aus der Magnetisierungsmessung bei $T = 2\text{ K}$ kein oberes kritisches Feld B_{c2} durch Magnetisierungsmessungen parallel zu den ab -Schichten bestimmt werden.

Eine identische Auswertung wie oben beschrieben, wurde für Messungen mit B senkrecht zu den ab -Schichten durchgeführt. Der in Abbildung 83 erhaltene Verlauf der Magnetisierung kann identisch zu den Ausführungen der parallelen Magnetisierung beschrieben werden. Ein wesentlicher Unterschied zur Messung parallel zu den Schichten, ist das um einen Faktor ≈ 6 stärkere Signal in der Magnetisierung. Dies ist ein deutliches Zeichen für eine starke Supraleitung innerhalb der Schichten und damit für einen anisotropen Bulk-Supraleiter. Aus der Neukurve erhält man ein unteres kritisches Feld von

$B_{c1,\perp}$ (2K) = 5,60 mT mit dem in Kapitel 4.2.6 beschriebenen Verfahren. Dazu wurde ein Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0,8$ berücksichtigt (siehe dazu Kapitel 4.2.6). Daraus erhält man mit einer Extrapolation zu $T = 0$ K ein unteres kritisches Feld $B_{c1,\perp}$ (0K) = 6,1 mT. Auch das untere kritische Feld senkrecht zu den ab-Schichten liegt um einen Faktor $\approx 1,5$ niedriger als das von Zehetmayer *et al.* beschriebene untere kritische Feld für das Wirtsgitter NbSe_2 [154]. Dies zeigt, dass durch die Interkalation und die damit verbundene Schichtenaufweitung das untere kritische Feld reduziert wird und die Probe damit in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Magnetfeldern gezielt eingestellt werden kann.

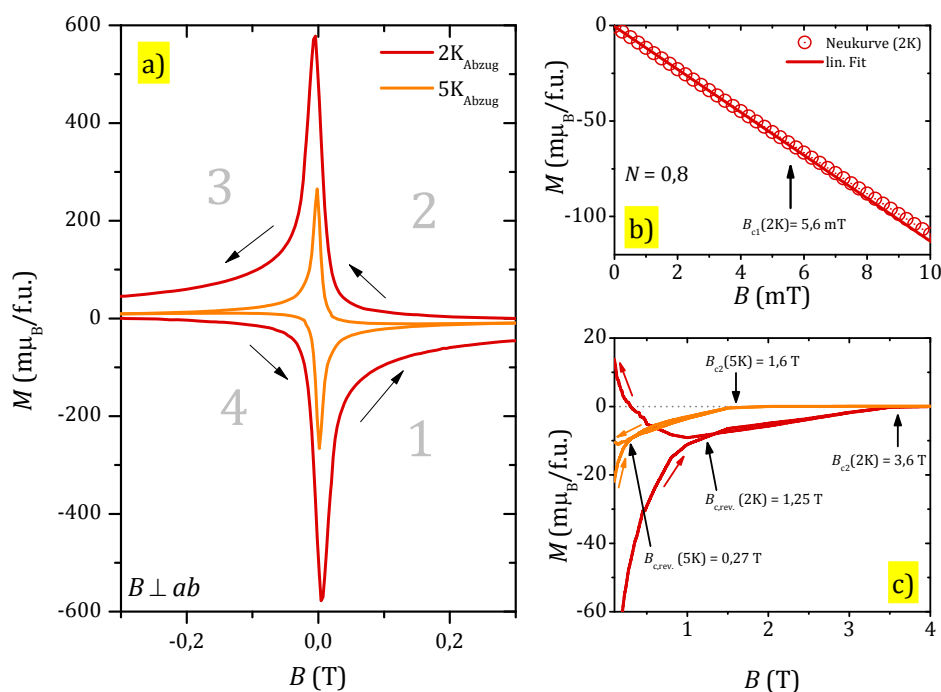


Abbildung 83. Magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessung von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ mit a) der charakteristischen supraleitenden Hysteresis bei $T = 2$ K und $T = 5$ K. Abbildung b) zeigt die Neukurve bei $T = 2$ K mit der dazugehörigen linearen Anpassung der ersten sechs Datenpunkte zur Bestimmung von B_{c1} . Abbildung c) zeigt das supraleitende Verhalten in hohen Magnetfeldern bis $B = 7$ T. Das Magnetfeld wurde senkrecht zu den Schichten angelegt.

Zudem erhält man eine reversible Magnetisierung bis zu einem Feld von $B_{c,rev}$ (2K) = 1,25 T, bzw. $B_{c,rev}$ (5K) = 0,27 T. Diese liegen im Vergleich mit der Magnetisierung parallel zu den Schichten bei deutlich kleineren Magnetfeldern (Faktor ≈ 4). Ein oberes kritisches Magnetfeld beim Durchdringen von $M(B) = 0$ in der Magnetisierung kann für die 2K-

Messung und für die 5K-Messung dargestellt werden und liegt bei $B_{c2}(2\text{K}) = 3,6\text{ T}$ bzw. bei $B_{c2}(5\text{K}) = 1,6\text{ T}$. Die erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den oberen kritischen Feldern aus den Widerstandsmessungen überein (siehe Kapitel 3.6.5). Eine Übersicht der aus den Magnetisierungsmessungen ermittelten supraleitenden Parameter von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ im Vergleich mit dem Wirtsgitter NbSe_2 ist in Tabelle 10 gezeigt.

	2H-NbSe ₂	2H-NbSe ₂	NbSe ₂ {CoCp ₂ } _{0,26}	NbSe ₂ {CoCp ₂ } _{0,26}
	$B \parallel ab$	$B \perp ab$	$B \parallel ab$	$B \perp ab$
T_c	7,2 K	7,2 K	7,18 K	7,18 K
$B_{c1}(0\text{K})$	2,00 mT	7,26 mT	1,32 mT	6,1 mT
$B_{c1}(2\text{K})$	1,85 mT	6,70 mT	1,2 mT	5,6 mT
$B_{c1}(5\text{K})$	-	-	0,75 mT	-
$B_{c2,\text{rev}}(2\text{K})$	1,2 T	1,40 T	3,8 T	1,25 T
$B_{c2,\text{rev}}(5\text{K})$	-	-	0,6 T	0,27 T
$B_{c2}(2\text{K})$	3,3 T	3,2 T	>> 7 T	3,6 T
$B_{c2}(5\text{K})$	-	-	5,1 T	1,6 T
$^\dagger B_{c2}(2\text{K})$	8,0 T	5,4 T	15,7 T	3,6 T
$^\dagger B_{c2}(5\text{K})$	-	-	6,4 T	1,6 T
$^\dagger B_{c2}(0\text{K})$	9,83 T	6,45 T	18,5 T	4,2 T

Tabelle 10. Übersicht der supraleitenden Parameter B_{c1} , B_{c2} , $B_{c,\text{rev}}$ von NbSe_2 (JR1496) und $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) aus den Suszeptibilitäts- bzw. Magnetisierungsmessungen.

* Rohdaten aus [208] wurden erneut ausgewertet

† Durch elektrische Transportmessungen ermittelte und mit Hilfe der WHHM-Theorie extrapolierte Daten

‡ aus [208] übernommen

3.6.2 Spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen

Zur Bestimmung des oberen kritischen Feldes wurden spezifische Wärmemessungen senkrecht zu den Schichten (siehe Abbildung 84) mit einem PPMS-9 von QUANTUM DESIGN durchgeführt (siehe dazu auch Kapitel 4.4).

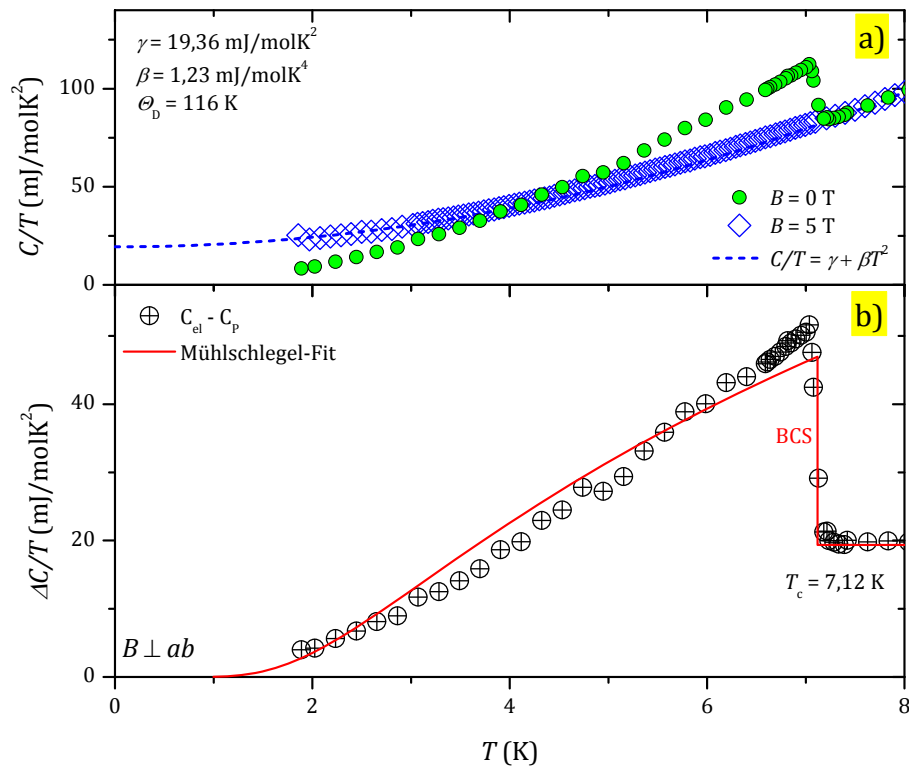


Abbildung 84. a) C/T -Auftragung der spezifischen Wärme von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (jR1566) in Magnetfeldern von $B = 0 \text{ T}$ und $B = 5 \text{ T}$ senkrecht zu den Schichten. Die Datenpunkte der 5T-Messung wurden mit der Gleichung $C/T = \gamma + \beta T^2$ angepasst. b) Elektronischer Beitrag $\Delta C/T$ in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Analyse des supraleitenden Übergangs mit Hilfe einer spezifischen Wärmemessung eignet sich sehr gut zum Nachweis von Bulk-Supraleitung und ist für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ eine hervorragende Ergänzung zu den Widerstandsmessungen (siehe Kapitel 3.6.3) parallel zu den Schichten, da der Messaufbau der spezifischen Wärme eine Messung senkrecht zu den Schichten ermöglicht. In Abbildung 84a) sind zwei Messungen senkrecht zu den Schichten in einem äußeren Magnetfeld von $B = 0 \text{ T}$ und $B = 5 \text{ T}$ gezeigt. Während in der Messung

ohne äußeres Magnetfeld der supraleitende Übergang bei $T = 7,12$ K stattfindet, ist in einem Magnetfeld von $B = 5$ T die Supraleitung senkrecht zu den Schichten bereits vollständig bis $T = 1,8$ K unterdrückt. Lediglich der letzte Datenpunkt bei $T = 1,8$ K zeigt in der $B = 5$ T Messung einen leichten Anstieg in der spezifischen Wärme, was auf einen supraleitenden Übergang hinweisen könnte, jedoch mit dem vorhandenen Messaufbau (PPMS-9) nicht verifiziert werden konnte. Für die Auswertung der spezifischen Wärme wurde

$$C = \underbrace{\gamma T}_{C_e} + \underbrace{\beta T^3}_{C_p} \quad (3.2)$$

benutzt. Die spezifische Wärme setzt sich dabei aus dem elektronischen Anteil C_e und dem Anteil der Gitterschwingungen C_p zusammen. Für die Auswertung wurde die 5T-Messung mit Gleichung (3.2) angepasst. Aus der Anpassung erhält man eine Sommerfeld-Konstante von $\gamma = 19,36$ mJ/molK² und für $\beta = 1,23$ mJ/molK⁴. Mit der Beziehung

$$\Theta_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 N_A k_B}{5\beta}} \quad (3.3)$$

lässt sich die Debye-Temperatur zu $\Theta_D = 116$ K bestimmen. Mit Hilfe von β kann der Gitteranteil von der spezifischen Wärme bei $B = 0$ T abgezogen werden. Der resultierende elektronische Anteil der spezifischen Wärme $\Delta C/T$ in Abhängigkeit der Temperatur ohne äußeres Magnetfeld ist in Abbildung 84b) dargestellt. Eine Übersicht der erhaltenen Parameter von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ im Vergleich zum Wirtsgitter NbSe_2 ist in Tabelle 11 aufgeführt.

	γ (mJ/molK ²)	β (mJ/molK ⁴)	Θ_D (K)	T_c (K)
*2H-NbSe ₂	24,4	0,80	194	6,9
NbSe ₂ {CoCp ₂ } _{0,26}	19,36	1,23	116	7,12

Tabelle 11. Aus den spezifischen Wärmemessungen ermittelte Konstanten γ , β , Θ_D und T_c .

* Übernommen aus [208]

Unterhalb von $T = 7,5$ K ist ein Anstieg des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme erkennbar, welcher gut im Einklang mit den durchgeführten Widerstands- und Suszeptibilitätsmessungen (siehe dazu den Vergleich von T_c in Tabelle 9) steht. Zudem wird in Abbildung 84b) ein Mühlischlegel-Fit gezeigt, der nach der BCS-Theorie das Temperaturverhalten des supraleitenden Übergangs beschreibt [236; 237]. Danach erwartet man einen Anstieg von $\Delta C/\gamma T_c = 1,43$ [238]. Der im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Anstieg liegt mit $\Delta C/\gamma T_c = 1,65$ etwas höher als der erwartete BCS-Anstieg und zeigt deutlich, dass es sich um einen Bulk-Supraleiter handelt. Die Größenordnung ist mit verwandten 2D-Schichtsystemen vergleichbar. Häufig erhält man in niederdimensionalen Schichtsystemen ein erhöhtes Verhältnis des Anstiegs $\Delta C/\gamma T_c > 1,43$ (z.B. $\text{Cu}_{0,04}\text{TaS}_2$: 1,65 [239], 2H-NbSe_2 : 1,95 [240] oder FeSe : 1,65 [241]), was auf eine erhöhte Elektronen-Phononen-Kopplung und der Anisotropie von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ zurückzuführen ist. Zudem ist die konkave Krümmung der Messpunkte der $\Delta C_e/T$ – Auftragung in Abbildung 84 der Flanke unterhalb von $T < T_c$ untypisch für einen Typ-II-Supraleiter mit single-Band. Gewöhnlich ist die Krümmung entgegengesetzt (konvex), wie dies auch die BCS-Kurve in Abbildung 84 zeigt. Eine derartige Anomalie in der Krümmung wurde auch in MgB_2 und $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ in spezifischen Wärmemessungen gefunden und durch Bouquet und Tamegai *et al.* mit Hilfe eines zweiten zur Supraleitung beitragenden Bandes erklärt [242; 243]. Dieses Modell wird auch auf das Wirtsgitter NbSe_2 übertragen, dessen Verhalten in der spezifischen Wärme ebenfalls durch ein Zweiband-Modell erklärt werden kann [244]. Daher sollten weitere Untersuchungen zeigen, ob auch die interkalierte Spezies $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ mit einem Zweiband-Szenario erklärt werden muss oder durch rein anisotrope Eigenschaften beschrieben werden kann.

Darüber hinaus wurden weitere spezifische Wärmemessungen in Magnetfeldern zwischen $B = 0$ T und $B = 5$ T unternommen, um ein Phasendiagramm vervollständigen zu können. Zu erkennen ist in Abbildung 85 ein typisches Verhalten eines Typ-II-Supraleiters in externen Magnetfeldern. Mit steigendem äußerem Magnetfeld verschiebt der supraleitende Übergang zu tiefen Temperaturen. Zudem nimmt der Anstieg des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme am supraleitenden Übergang mit ansteigendem äußeren Magnetfeld ab und ist in Feldern von $B = 4$ T und $B = 5$ T nicht mehr sichtbar. Als T_c wird der Wert bestimmt, bei dem die Zunahme des elektronischen Beitrags um 50 % angestiegen ist.

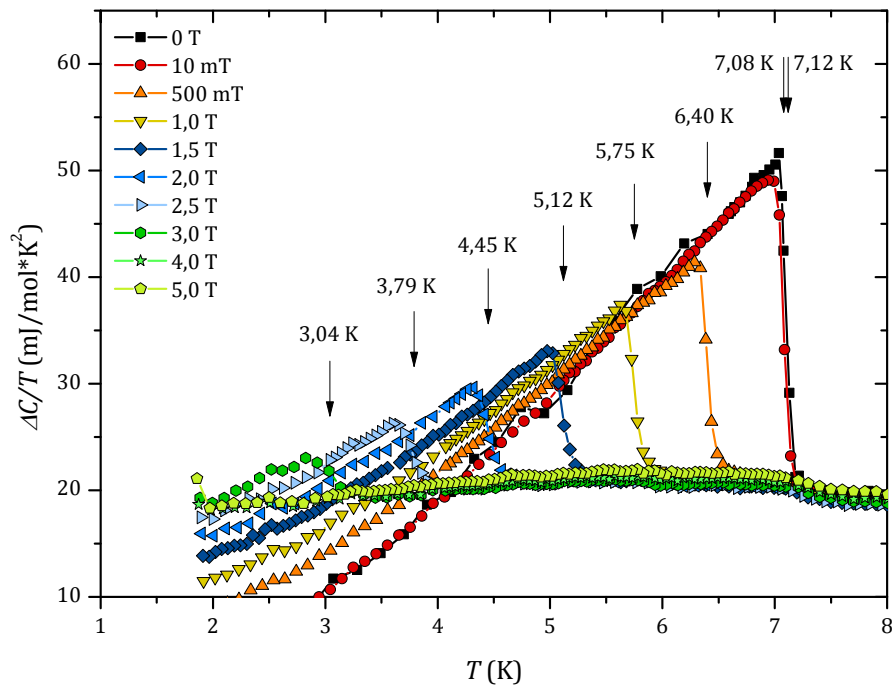


Abbildung 85. Elektronischer Beitrag $\Delta C/T$ in Abhängigkeit der Temperatur von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) in Magnetfeldern von $B = 0$ T und $B = 5$ T senkrecht zu den Schichten.

Aus den spezifischen Wärmemessungen wird das obere kritische Feld senkrecht zu den Schichten bestimmt. Dieses wird in Kapitel 3.6.5 diskutiert. Zur Bestimmung des oberen kritischen Feldes B_{c2} parallel zu den ab -Ebenen wurden elektrische Transportmessungen durchgeführt, die im folgenden Kapitel diskutiert werden.

3.6.3 Der spezifische Widerstand bei tiefen Temperaturen und der Peak-Effekt in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$

Zur Bestimmung der oberen kritischen Felder wurde das Widerstandsverhalten von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ bei Temperaturen unterhalb von $T \leq 8$ K untersucht. Dazu wurden die einkristallinen Plättchen nach der in Kapitel 4.3 gezeigten Methode und nach Edwards *et al.* kontaktiert [226]. Beide Kontaktierungs-Methoden waren jedoch für die Untersuchung des Hybridmaterials senkrecht zu den Schichten ungeeignet. Parallel zu den Schichten konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen den Methoden festgestellt werden, weshalb die

folgenden elektrischen Transportmessungen gemäß der in Kapitel 4.3 vorgestellten Methode kontaktiert wurden. Im supraleitenden Zustand zeigt $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ unterhalb von $T = 7,35$ K das vom Wirtsgitter 2H-NbSe_2 bereits bekannte Peak-Verhalten [245]. Dabei handelt es sich um eine Anomalie (Maximum) in der kritischen Stromdichte j_c sehr nahe bei $B_{c2}(T)$ des B - T -Phasendiagramms [246]. Diese Anomalie kann mittels AC-Suszeptibilitätsmessungen oder auch durch elektrische Transportmessungen nachgewiesen werden [247]. Eine detaillierte Diskussion dieses Verhaltens findet in den folgenden Kapiteln 3.6.4 und 3.6.5 statt. Elektrische Transportmessungen in einem Temperaturbereich zwischen $T = 1,8$ K und $T = 8$ K für dieses supraleitende Tieftemperaturverhalten ist in Abbildung 86 in einer Übersicht des a) Wirtsgitters im Vergleich mit b) der interkalierten Spezies gezeigt. Für den Magnetfeldbereich oberhalb von $B = 9$ T wurde ein PPMS-14* für die Transportmessungen und für Magnetfelder bis $B = 9$ T ein PPMS-9† verwendet.

* MPI Dresden

† Universität Augsburg

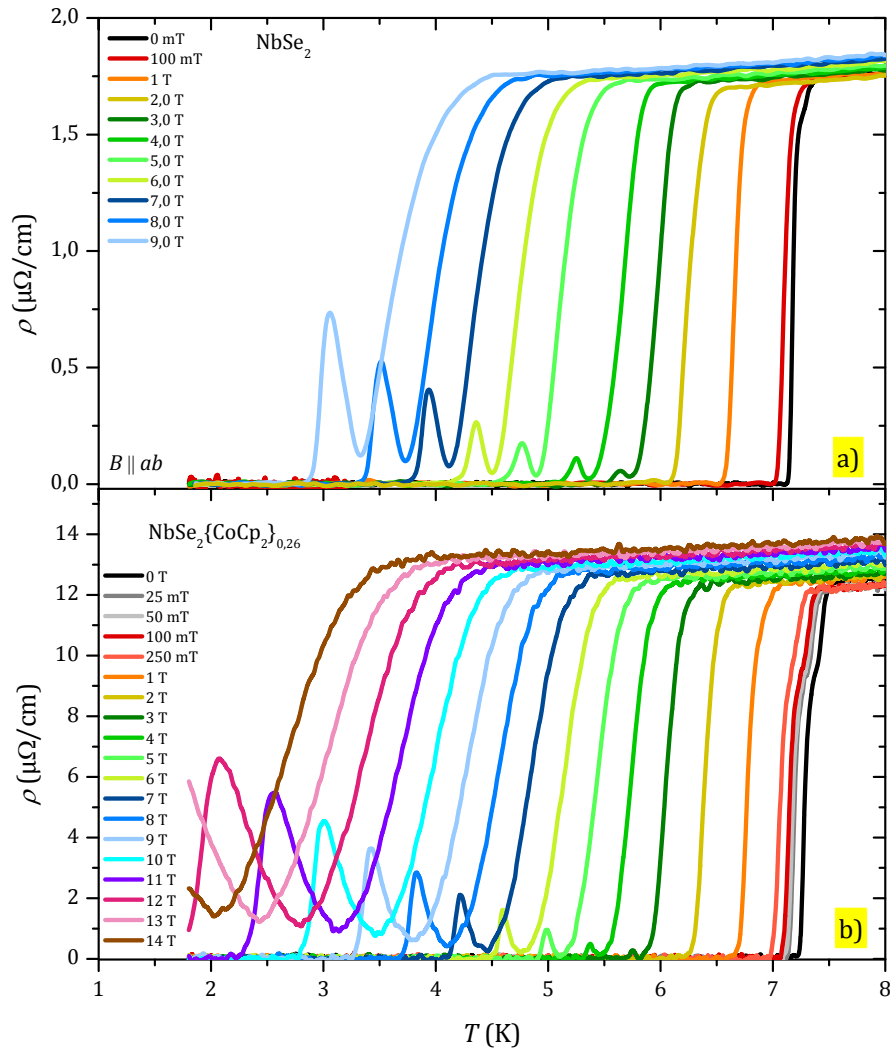


Abbildung 86. a) Elektrische Transportmessungen an 2H- NbSe_2 (JR1495) und b) $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) in einem Temperaturbereich zwischen $T = 1,8 \text{ K}$ und $T = 8 \text{ K}$ und äußeren Magnetfeldern zwischen $B = 0 \text{ T}$ und $B = 14 \text{ T}$. Messungen in Abbildung a) wurden mit einem PPMS-9; in Abbildung b) mit einem PPMS-14 durchgeführt.

Um genauer auf das temperaturabhängige Widerstandsverhalten eingehen zu können, werden im Folgenden ausgewählte Messungen von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ in Magnetfelder von $B = 0 \text{ T}$, 3 T und 10 T diskutiert. Diese Messkurven sind in Abbildung 88 dargestellt. Von hohen Temperaturen her kommend, geht NbSe_2 und $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ aus dem normalleitenden Zustand (metallisches Verhalten – siehe auch Abbildung 78) in den supraleitenden Zustand bei einer Sprungtemperatur $T = T_c$ über (siehe dazu z. B. Abbildung

88c)) mit einem T_c von $T_c \approx 4$ K). Dabei wird T_c als die Temperatur definiert, an dem der spezifische Widerstand auf 50 % seines Wertes bei einer Temperatur $T = 8$ K (oberhalb von T_c) abfällt (siehe dazu auch Abbildung 40). In äußeren Magnetfeldern unterhalb von $B = 9$ T fällt der spezifische Widerstand auf $\rho(T) \approx 0$ ab. In Magnetfeldern oberhalb von $B = 9$ T fällt der Widerstand zunächst nicht mehr vollständig auf einen Wert $\rho \approx 0$ ab, sondern nimmt einen endlichen Wert $\rho > 0$ an. Diese Temperatur bei einem Widerstand von $\rho(T) \approx 0$ bzw. ein lokales Minimum in $\rho(T)$ wird im Folgenden als T_{P1} bezeichnet (siehe dazu Abbildung 88b) und c)). Nach dem Durchlaufen des Minimums bei $T = T_{P1}$ steigt der spezifische Widerstand bei weiterem Abkühlen auf einen endlichen Wert $\rho > 0$ an und erreicht bei $T = T_{P2}$ sein lokales Maximum. Kühlt man die Probe weiter ab, fällt der Widerstand endgültig auf einen Wert von $\rho \approx 0$ ab. Dabei erhält man je nach angelegtem äußerem Magnetfeld stark unterschiedliche Widerstands-Verläufe, die im Folgenden diskutiert werden. Betrachtet man die elektrische Transportmessung in einem äußeren Magnetfeld von $B = 0$ T, so kann man folgenden Verlauf erkennen (Abbildung 88a)): Beim Abkühlen der Probe ist bei $T_{c,\text{onset}} = 7,5$ K ein scharfes Abknicken und damit das Eintreten der Supraleitung erkennbar. Kurz unterhalb von $T_{c,\text{onset}}$, kann man bei $T \approx 7,32$ K eine leichte „Schulter“ im Widerstandsverlauf erkennen, bevor der Widerstand vollständig auf $\rho \approx 0$ für $T < 7,25$ K absinkt. Unter der Voraussetzung, dass auch in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ die Supraleitung durch zwei bzw. mehreren Bändern erzeugt wird (wie auch 2H-NbSe_2 [244; 154]), ist davon auszugehen, dass sich der spezifische Widerstand aus mindestens zwei temperaturabhängigen Beiträgen zusammensetzt. Dabei wird angenommen, dass ein Beitrag des spezifischen Widerstand für den starken Abfall bei T_c (supraleitender Übergang) verantwortlich ist und der zweite Beitrag für das Aufheben der Supraleitung bei $T = T_{P2}$ verantwortlich ist. Um die erhaltenen experimentellen Daten im Hinblick auf die oben dargestellte Annahme auszuwerten, wird der Anteil des supraleitenden Übergangs bei $T = T_c$ mit Hilfe einer Boltzmann-Kurve der Form

$$\rho_{\text{Fit}}(T) = A = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/d_x}} \quad (3.4)$$

angenähert (siehe dazu auch Abbildung 87).

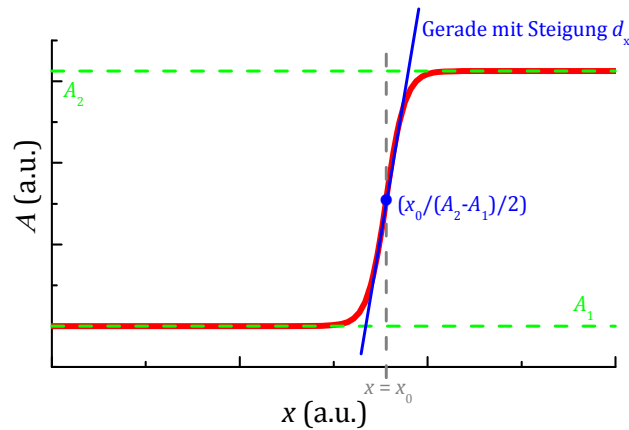


Abbildung 87. Boltzmann-Anpassung nach Gleichung (3.4).

Dabei ist A_1 der Widerstandswert $\rho = 0$ (nach dem supraleitenden Übergang), A_2 der Widerstandswert im normalleitenden Zustand bei $T = 8$ K (vor dem supraleitenden Übergang), x_0 der Schwerpunkt bei $T = T_c = x_0$ und d_x steht für die Steigung der Anpassung an der Stelle $T = x_0$. In Abbildung 88a) ist in Rot beispielhaft eine derartige Anpassung des supraleitenden Übergangs zwischen $T = 6,5$ K und $T = 8$ K mit den Fit-Parametern $A_1 = 0$, $A_2 = 1,2499\text{E-}5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, $x_0 = 7,39$ K und $d_x = 0,025 \text{ K}^{-1}$ gezeigt. Der Temperaturbereich der Schulter zwischen $T = 7,2$ K und $T = 7,4$ K wurde für die Anpassung nicht berücksichtigt. Subtrahiert man die erhaltene Anpassung (in Abbildung 88a) rot, gestrichelt dargestellt) des supraleitenden Übergangs von den experimentellen Messdaten (in Abbildung 88a) schwarz dargestellt), so wird in der Differenz (in Abbildung 88a) grün dargestellt) der beiden Kurven ein deutliches Maximum bei $T = T_{p2}$ sichtbar, das für die dargestellte „Schulter“ verantwortlich ist. Das Minimum in $T = T_{p1}$ erhält man aus dem Schnittpunkt der Boltzmann-Anpassung und der Differenz-Kurve. Diese Auswertung wurde für elektrische Transportmessungen durchgeführt, bei denen sich der Widerstandsverlauf mit einer „Schulter“ abzeichnete (bis zu einem äußeren Magnetfeld von $H = 1$ T).

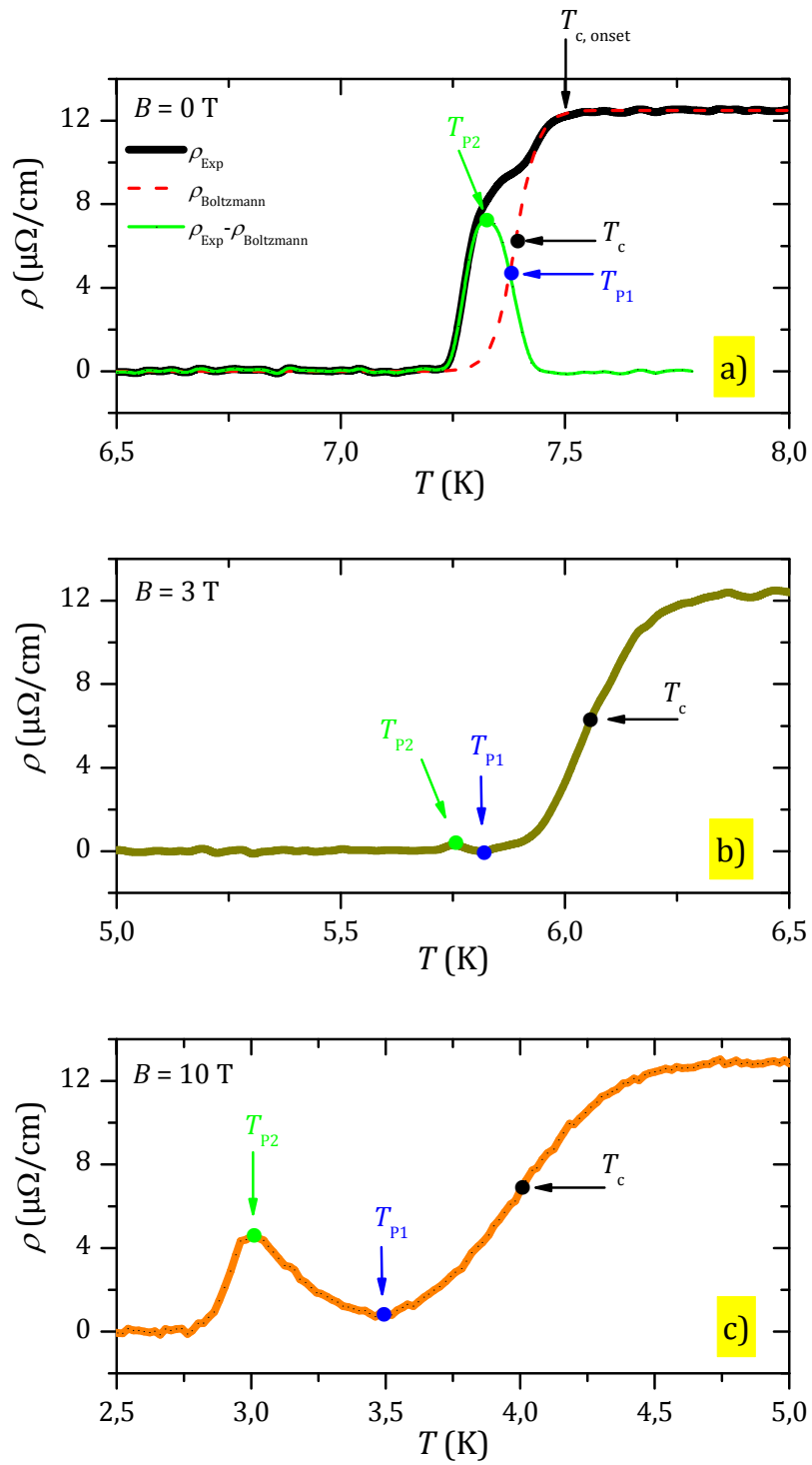


Abbildung 88. Elektrische Transportmessung von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.26}$ in einem Magnetfeld von a) $B = 0 \text{ T}$, b) $B = 3 \text{ T}$ und c) $B = 10 \text{ T}$.

Betrachtet man elektrische Transportmessungen in Magnetfeldern oberhalb von $B > 1 \text{ T}$ (siehe dazu Abbildung 88b) und c)), so muss der Peak-Effekt nicht mehr aus einer „Schulter“ herausgearbeitet werden, sondern kann direkt aus der experimentellen Messung bestimmt werden. Die supraleitende Sprungtemperatur T_c wird durch den 50 %-Wert bestimmt (siehe auch Kapitel 2.3.2), T_{P1} gibt die Temperatur des tiefsten Punktes an und T_{P2} gibt den größten Wert (Maximum) des auftretenden Peaks an. Die erhaltenen Temperaturen sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

$B \text{ (T)}$	$\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$			2H-NbSe_2		
	$T_c \text{ (K)}$	$T_{P1} \text{ (K)}$	$T_{P2} \text{ (K)}$	$T_c \text{ (K)}$	$T_{P1} \text{ (K)}$	$T_{P2} \text{ (K)}$
0	7,39	7,38	7,33	7,23	7,22	7,20
0,025	7,28	7,25	7,22	-	-	-
0,05	7,26	7,23	7,20	-	-	-
0,10	7,24	7,22	7,18	7,17	7,16	7,14
0,25	7,16	7,14	7,10	-	-	-
0,50	-	-	-	6,94	6,93	6,91
0,75	-	-	-	6,82	6,81	6,79
1	6,85	6,82	6,80	6,72	6,71	6,69
1,5	-	-	-	6,51	6,50	6,50
2	6,43	6,41	6,40	6,28	6,05	5,94
2,5	-	-	-	6,10	5,92	5,84
3	6,05	5,82	5,75	5,92	5,73	5,63
3,5	-	-	-	5,73	5,55	5,45
4	5,75	5,46	5,37	5,53	5,35	5,25
4,5	-	-	-	5,31	5,08	4,95
5	5,44	5,12	4,99	5,12	4,89	4,76
5,5	-	-	-	4,94	4,70	4,56
6	5,15	4,77	4,60	4,75	4,51	4,36
6,5	-	-	-	4,57	4,31	4,16
7	4,85	4,45	4,22	4,38	4,12	3,94
7,5	-	-	-	4,19	3,92	3,71
8	4,56	4,10	3,82	4,01	3,74	3,52
8,5	-	-	-	3,83	3,53	3,29
9	4,28	3,81	3,42	3,64	3,33	3,06
10	3,98	3,47	3,00	-	-	-
11	3,67	3,12	2,58	-	-	-
12	3,35	2,77	2,07	-	-	-
13	3,02	2,43	-	-	-	-
14	2,67	2,03	-	-	-	-

Tabelle 12. Aus den elektrischen Widerstandsmessungen erhaltene supraleitende Übergangstemperaturen von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) und 2H-NbSe_2 (JR1495).

Für Magnetfelder zwischen $B \approx 1 \text{ T}$ und $B = 3 \text{ T}$ ist der vorhandene Peak sehr schwach ausgeprägt. Für steigende Magnetfelder oberhalb von $B = 3 \text{ T}$ nimmt die Intensität des Peak-Effektes (Maximum) stetig zu. Eine ausführliche Diskussion des auftretenden Phänomens ist in Kapitel 3.6.5 im Rahmen der Diskussion um das Phasendiagramm von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ zu finden. An dieser Stelle soll jedoch ein erster Vergleich der Ergebnisse aus den elektrischen Transportmessungen zwischen $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ und dem Wirtsgitter 2H-NbSe_2 gezeigt werden. Dazu wurde aus den in Abbildung 86 dargestellten elektrischen Transportmessungen ein B - T -Phasendiagramm erstellt (Abbildung 89).

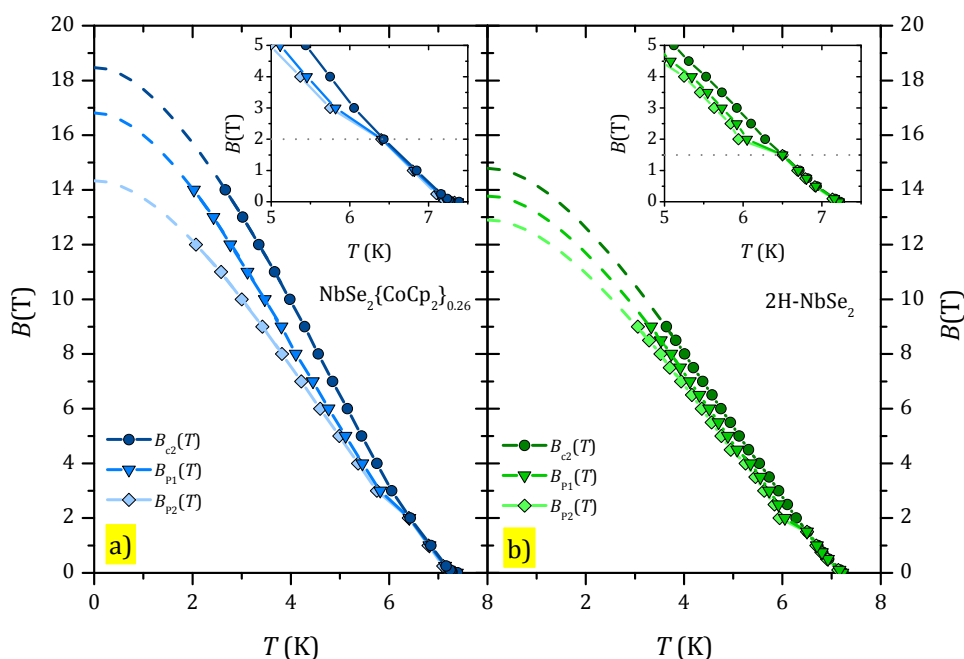


Abbildung 89. Durch elektrische Transportmessungen gewonnenes B - T -Phasendiagramm von a) $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) und b) 2H-NbSe_2 (JR1495). Das äußere Magnetfeld wurde parallel zu den ab -Ebenen angelegt. Im Insert ist eine vergrößerte Darstellung des Temperaturbereiches zwischen $T = 5 \text{ K}$ und $T = 7,5 \text{ K}$ gezeigt. Mit Hilfe der WHHM-Theorie (gestrichelt dargestellt) wurde der Verlauf der Messpunkte auf $T = 0 \text{ K}$ extrapoliert [147; 148; 149].

Im Wesentlichen kann man einen qualitativ sehr ähnlichen Verlauf im Phasendiagramm feststellen. $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (2H-NbSe_2) zeigt in einem äußeren Magnetfeld oberhalb von $B > 3 \text{ T}$ ($B > 2 \text{ T}$) das in Abbildung 88c) dargestellte Peak-Verhalten in den elektrischen Transportmessungen mit einem klaren Maximum in $B_{p2}(T)$. In äußeren Magnetfeldern

unterhalb von $B < 3 \text{ T}$ ist in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ im elektrischen Widerstand lediglich eine schwache „Schulter“ im Widerstandsabfall $\rho(T)$ um $T = T_c$ zu erkennen (siehe auch Erläuterungen zu Abbildung 88) oder ein gewöhnlicher Abfall eines Typ-II-Supraleiters (wie er z.B. in Abbildung 46 zu sehen ist). Eine Aufspaltung von $B_{c2}(T)$, $B_{p1}(T)$ und $B_{p2}(T)$ ist im Rahmen des Messfehlers für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ unterhalb von $B \leq 2 \text{ T}$ bzw. für 2H-NbSe_2 unterhalb von $B \leq 1,5 \text{ T}$ nicht zu erkennen. Mit zunehmendem Magnetfeld, steigt die Intensität des Peaks um T_{p2} stetig sowohl im Wirtsgitter als auch in der interkalierten Spezies an. Der wesentliche Unterschied von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ zu 2H-NbSe_2 ist in einer deutlichen Zunahme des oberen kritischen Feldes B_{c2} von $B_{c2} = 14,7 \text{ T}$ (2H-NbSe_2) auf einen Wert von $B_{c2} = 18,5 \text{ T}$ ($\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$) zu erkennen. Die Kennlinien $B_{p1}(T)$ und $B_{p2}(T)$ nehmen im gleichen Maße zu und spalten sich für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ im B - T -Phasendiagramm zu tiefen Temperaturen stärker auf als dies für 2H-NbSe_2 zu erkennen ist. Weitere Diskussionen des B - T -Phasendiagrammes von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ werden in Kapitel 3.6.5 durchgeführt.

3.6.4 AC-Suszeptibilitätsmessungen bei tiefen Temperaturen und der Peak-Effekt in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$

Hinweise auf einen Peak Effekt konnten auch durch Wechselfeld-Suszeptibilitätsmessungen (AC-Suszeptibilität) bestätigt werden. Dazu wurde ein MPMS SQUID-VSM (**M**agnetic **P**roperties **M**asurement **S**ystem - **S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice - **V**ibrating **S**ample **M**agnetometer) von QUANTUM DESIGN mit AC-Option verwendet. Eine genauere Beschreibung ist Kapitel 4.2.3 zu entnehmen. Die Messungen mit einem externen Magnetfeld senkrecht zu den Schichten wurden durch Dr. Michael Baenitz am MPI in Dresden durchgeführt. Die gezeigten Messungen mit einem externen Magnetfeld parallel zu den Schichten wurden durch Dr. Franz Mayr am Lehrstuhl für Experimentalphysik V an der Universität Augsburg mit einem SQUID-Magnetometer MPMS-5 von QUANTUM DESIGN (mit AC-Option) durchgeführt. Für die Diskussion der Ergebnisse werden im folgenden Kapitel einige Grundlagen zur Wechselfeldsuszeptibilität erläutert.

3.6.4.1 Grundlagen

In der Meissner-Phase wird das von außen angelegte Magnetfeld vollständig aus der Probe verdrängt. Der Supraleiter zeigt sich als perfekter Diamagnet. Man erhält eine Volumen-Suszeptibilität von

$$\chi_V = -1 \quad (3.5)$$

mit $M = -H$. Dabei ist M die Magnetisierung ($= m/V$; magnetische Momente der Probe m pro Volumen V) und H das Magnetfeld. Im Inneren eines Supraleiters erhält man damit eine magnetische Induktion von

$$B = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_0H + \mu_0\chi H = \mu_0H + \mu_0M. \quad (3.6)$$

Das Anlegen eines Wechselfeldes führt zu einer Zeitabhängigkeit der Magnetisierung, die durch

$$M(t) = \sum_{k=1}^{\infty} M_k \cos(k\omega t - \phi_k) = \sum_{k=1}^{\infty} M'_k \cos k\omega t + M''_k \sin k\omega t \quad (3.7)$$

beschrieben werden kann (k gibt die Frequenz k -ter Ordnung an). Die Phasenverschiebung $\phi_k = \omega\tau$ kommt durch Relaxationsprozesse (wie z.B. Bewegung der Flussschläuche in der Shubnikovphase oder Pinning) im magnetischen Wechselfeld $H(t) = H_0 \cos(\omega t)$ der Probe zustande. Dabei bezeichnet τ die Relaxationszeit der Probe. Mit der Beziehung $M = \chi H$ erhält man in erster Ordnung für Gleichung (3.7)

$$M(t) = \chi' H_0 \cos \omega t + \chi'' H_0 \sin \omega t. \quad (3.8)$$

Es gilt dabei $\chi = \chi' - i\chi''$. Der Realteil der Suszeptibilität χ' kann bei kleinen Anregungsfrequenzen mit der DC-Suszeptibilität verglichen werden. Der Imaginärteil der Suszeptibilität χ'' hingegen zeigt dissipative oder Absorptions-Phänomene in der Probe. Im Fall eines Supraleiters bedeutet dies, dass $\chi'(\text{SI}) = -1$ in der supraleitenden Phase gilt. Betrachtet man einen supraleitenden Übergang in der AC- und DC-Suszeptibilität wie er in Abbildung 91 gezeigt ist, so erkennt man in χ'' kurz unterhalb von T_c einen positiven Peak

mit einem Maximum bei einer Temperatur T_P . Dieses Maximum ist direkt proportional zur Dissipation im Inneren der Probe und wird z.B. durch Pinning der Flussschläuche oder der Wechselwirkung der Flussschläuche untereinander hervorgerufen. Die Temperatur T_P kann in ein B - T -Phasendiagramm des Supraleiters eingetragen werden. Ihr Verlauf im Phasendiagramm wird im Folgenden mit $B_P(T)$ bezeichnet. Der schematische Zusammenhang der Stromdichte j mit dem Magnetfeld B und der Temperatur T ist in Abbildung 90 dargestellt.

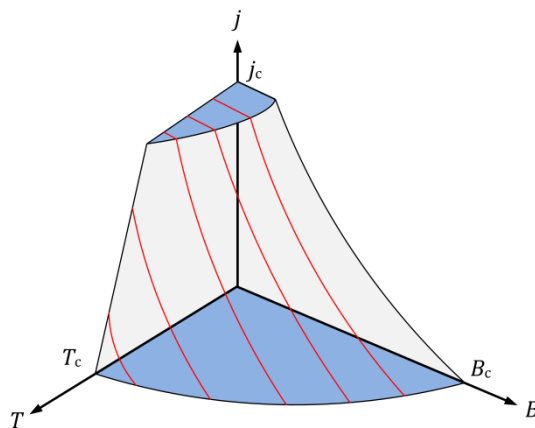


Abbildung 90. Schematische Darstellung des Phasendiagramms eines Supraleiters.

Der kritische Strom wird für $B = 0$ und $T = 0$ maximal. Befindet sich ein Typ-II-Supraleiter in der Meissner-Phase, so ist keinerlei Dissipation mehr vorhanden, so dass $\chi'' = 0$ gilt. Genauere Beschreibungen sind [248] zu entnehmen.

Wie bereits erwähnt, ist der Realteil der Wechselfeldsuszeptibilität mit einer zfc-Messung der DC-Suszeptibilität vergleichbar und ist für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ in Abbildung 91 gezeigt. Dazu musste die DC-Messkurve mit einem empirischen Faktor von $\approx 0,88$ auf den Realteil der AC-Messung skaliert werden. Für die Skalierung wurden die beiden tiefsten Punkte bei $T = 2$ K (DC-Suszeptibilität) bzw. $T = 2,5$ K (AC-Suszeptibilität) verwendet. Das äußere Magnetfeld beträgt in beiden Messungen $B_{\text{DC}} = 1$ mT. Die AC-Suszeptibilität wurde mit einem Wechselfeld von $B_{\text{AC}} = 0,4$ mT und einer Frequenz von $f_{\text{AC}} = 211,149$ Hz aufgenommen. Die supraleitende Übergangstemperatur kann auf $T_{\text{c,onset}} = 7,25$ K in beiden Messungen bestimmt werden.

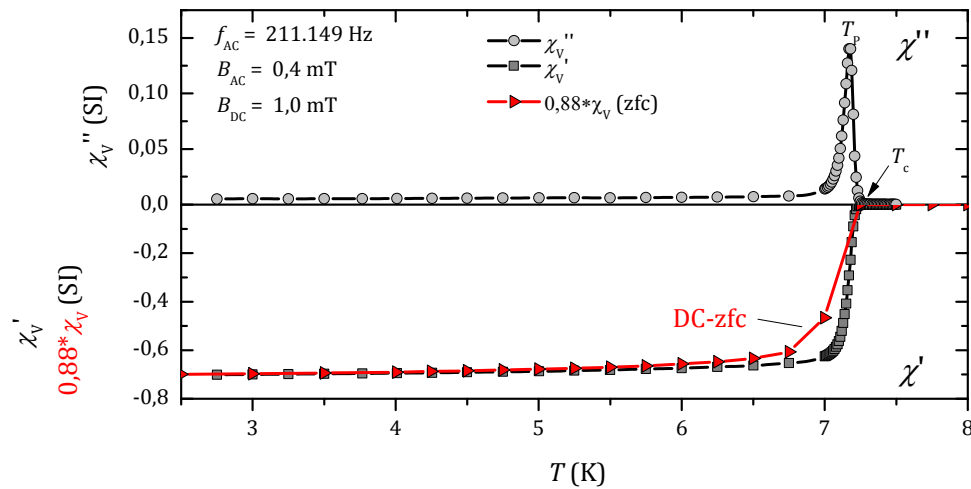


Abbildung 91. DC- und AC-Suszeptibilität von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) in einem äußeren Feld von $H = 1$ mT im Vergleich zueinander. Dazu war es nötig, die DC-Suszeptibilität mit einem empirischen Faktor von $\approx 0,88$ auf den Realteil der AC-Suszeptibilität zu skalieren.

Die DC-Messung zeigt einen deutlich breiteren supraleitenden Übergang, als dies im Realteil der AC-Suszeptibilität zu erkennen ist. Dies kann auf zeitabhängige Prozesse in der Probe wie z. B. auf Bewegung der Flussschläuche zurückgeführt werden. Durch die unterschiedlichen Zeitskalen der Experimente (beispielsweise durch Abschirmströme – hervorgerufen durch das Wechselfeld: $t_{AC} \approx 5$ ms; t_{DC} liegt im Bereich von mehreren Sekunden) werden diese Effekte vermutlich nur in der DC-Suszeptibilität sichtbar und könnten dann zu einer Verbreiterung des Signals führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden AC-Suszeptibilitätsmessungen an $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ in externen DC-Magnetfeldern bis zu $B_{DC} = 9$ T parallel und senkrecht zu den Schichten (siehe dazu Abbildung 92 und Abbildung 93) durchgeführt. Bei der Betrachtung von $\chi''(T)$ ist mit steigenden externen Magnetfeldern eine deutliche Verbreiterung des Maximums unter gleichzeitiger Abnahme der Intensität des Signals zu erkennen. Dies steht im Einklang mit den Vorhersagen und Beschreibungen für harte Typ-II-Supraleiter für den dissipativen (Absorptions-) Anteil und kann auf intrinsische Abschirmströme zurückgeführt werden [249; 250].

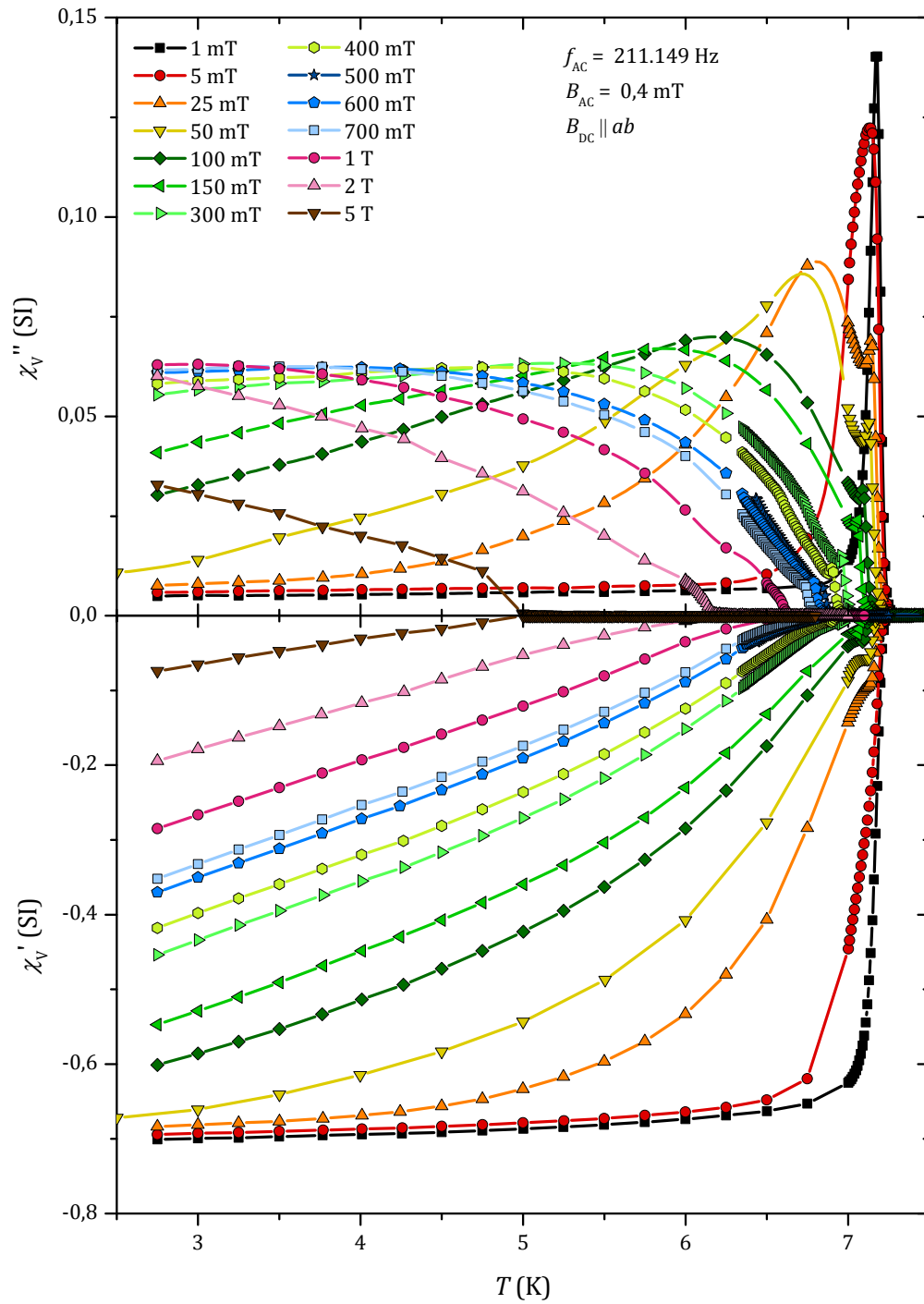


Abbildung 92. AC-Suszeptibilität von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) in äußeren Magnetfeldern parallel zu den ab -Ebenen zwischen $B = 1$ mT und $B = 5$ T im supraleitenden Zustand unterhalb von $T = 7,5$ K.

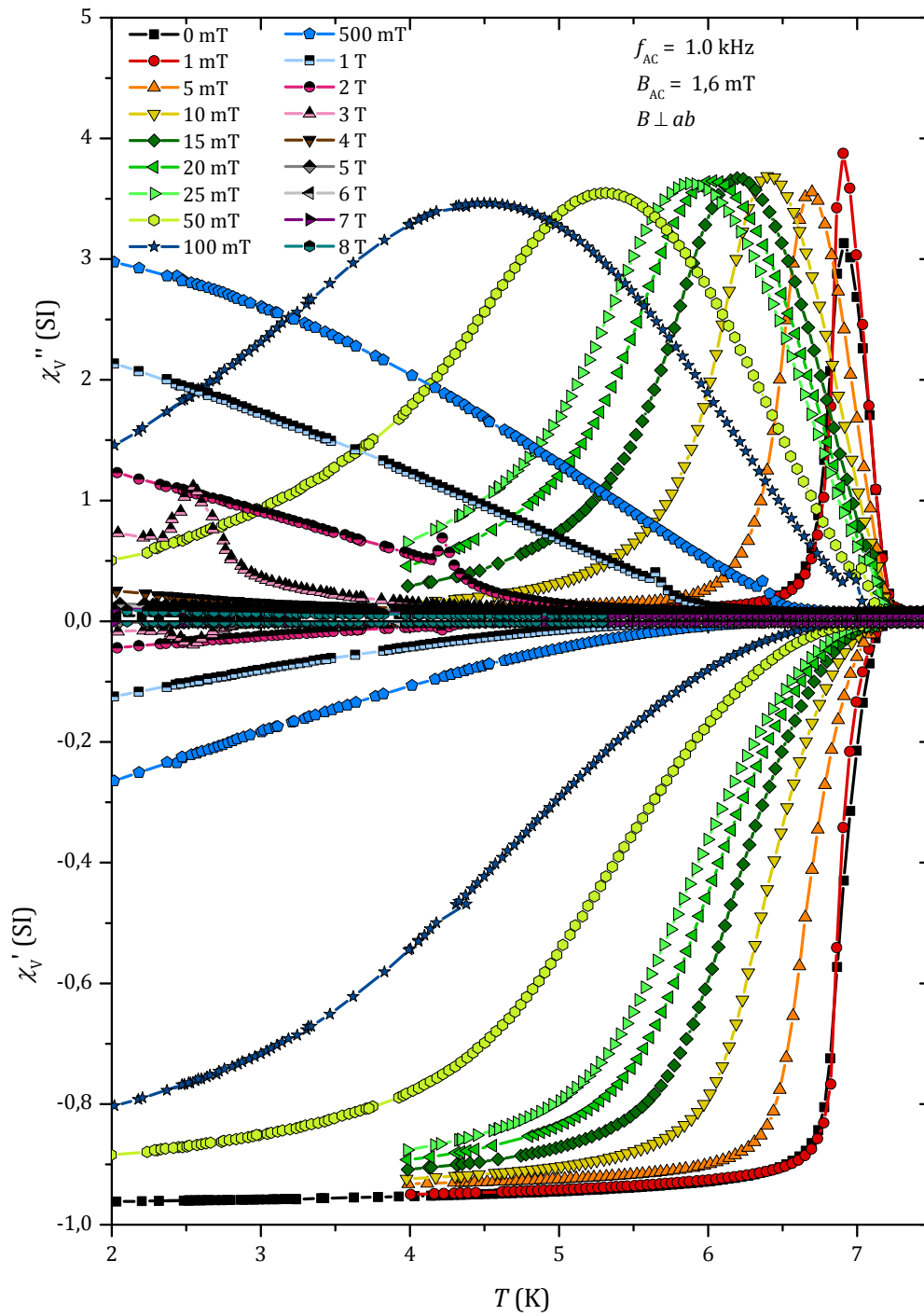


Abbildung 93. AC-Suszeptibilität von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.26}$ (JR1566) in äußeren Magnetfeldern senkrecht zu den ab -Ebenen bis $B = 8$ T im supraleitenden Zustand unterhalb von $T = 7,5$ K.

Weiter ist bei den tiefsten gemessenen Temperaturen bei $T = 2 \text{ K}$ zu erkennen, dass $\chi''(T)$ nicht auf $\chi''(T) = 0$ abfällt, sondern einen endlichen Wert in dem dargestellten Messbereich annimmt. Dies bedeutet, dass sich $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ bei den angelegten Magnetfeldern und Temperaturen stets in der Shubnikov-Phase befindet und der Meissner-Zustand nicht erreicht wird und bestätigt damit die sehr kleinen unteren kritischen Magnetfelder B_{c1} ($B_{c1,\perp}(2\text{K}) = 5,6 \text{ mT}$; $B_{c1,\parallel}(2\text{K}) = 1,2 \text{ mT}$), wie sie durch DC-Magnetisierungsmessungen in Kapitel 3.6.1 ermittelt wurden. Über den Realteil der Suszeptibilität χ' kann man beim Abkühlen der Probe und einem ersten Abweichen von $\chi' \approx 0$ die Sprungtemperatur des Supraleiters bestimmen.

3.6.4.2 Anomalie in $\chi(T)$ und Hinweise auf einen Peak-Effekt

Für Temperaturen $T \rightarrow T_c$ tritt eine Anomalie in der AC-Suszeptibilität auf, die auf einen möglichen Peak-Effekt (PE) in kleinen externen Magnetfeldern hinweist. Unterhalb von B_{c2} - in der Shubnikov-Phase eines Supraleiters - dringen Flussschläuche in die Probe ein, die sich in der Regel an Haftzentren der Probe festsetzen. Haftzentren in einer Probe können aus den unterschiedlichsten Gründen vorliegen, wie z. B. aufgrund mikroskopischer Defekte bei der Synthese (willkürlich im Kristall verteilt), Korngrenzen bzw. Zwillingsgrenzen zweier benachbarter einkristalliner Bereiche oder Inhomogenitäten im Kristall [251]. Darüber hinaus ist in Hochtemperatur-Supraleitern auch „intrinsisches Pinning“ nachgewiesen worden, bei dem die Schichten zwischen den CuO_2 -Schichten an sich als Haftzentren wirken können [252]. In den Schichten ist in der Regel eine Bewegung der Flussschläuche leicht möglich, während sie zwischen den Schichten schwer verschiebbar sind [251; 252]. Bei der Anordnung der Flussschläuche können Wechselwirkungen untereinander (Flusswirbel stoßen sich untereinander ab) und Wechselwirkungen mit der Umgebung auftreten. Energetisch nicht optimale Anordnungen der Flussschläuche, d.h. in der Regel schwach pinnende Supraleiter, ändern ihren Gitterzustand aufgrund von thermischen Fluktuationen in der Probe sehr schnell, was zu einem Aufweichen bzw. Schmelzen des Flussschlauchgitters durch thermische Fluktuationen führen kann [145]. Dieses Verhalten wurde bereits in HTSC (Hochtemperatursupraleiter) beobachtet und diskutiert [253; 254; 255]. Dabei geht man in einem vereinfachten Fall von der schematischen Darstellung in Abbildung 94 aus [256].

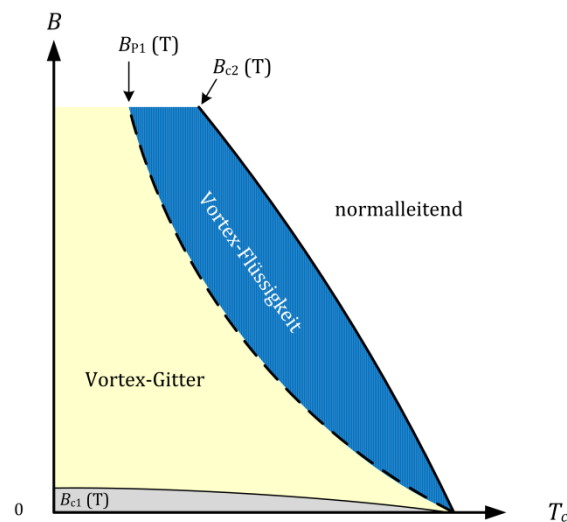


Abbildung 94. Schematische Anordnung eines Vortex-Gitters bzw. einer Vortex-Flüssigkeit in einem B - T -Phasendiagramm in Hochtemperatur-Supraleitern bzw. in NbSe_2 [256; 257]).

Man erhält einen Bereich des B - T -Phasendiagramms, in dem die Flussschläuche an einem festen Ort in Form eines Gitters (Vortex-Gitter) angeordnet sind und einen Bereich, sehr nahe an $B_{c2}(T)$, in dem sie sich nahezu frei in der Probe bewegen können (Vortex-Flüssigkeit). Beim Übergang von einem „festen“ Flussschlauchgitter (Vortex-Gitter; kann auch als eingefrorener Zustand betrachtet werden) in eine Phase eines „flüssigen“ Flussschlauchgitters (Vortex-Flüssigkeit) werden die Flussschläuche aus ihrer Position gelöst und besitzen keine langreichweitige Ordnung mehr [256; 255]. Mit einem derartigen „Schmelzvorgang“ des Flussschlauchgitters wird der Peak-Effekt in HTSC's und auch in 2H-NbSe_2 in Zusammenhang gebracht und ist in einem plötzlichen Anstieg der kritischen Stromdichte $J_c(T)$ zu erkennen [258; 257]. Die kritische Stromdichte $J_c(T)$ kann mit Hilfe des Bean-Modells aus dem Realteil der AC-Suszeptibilität gewonnen werden ($\chi' \sim -J_c$), und entspricht dem auftretenden Minimum in $\chi'(T)$ bei der Temperatur $T = T_{P1}$ [259; 258].

In NbSe_2 wird der Bereich in der supraleitenden Phase sehr nahe an $B_{c2}(T)$ des B - T -Phasendiagrammes als amorph bezeichnet, bevor bei weiterem Abkühlen bzw. Verringerung des äußeren Magnetfeldes ein Übergang von einem amorphen Zustand des Flussschlauchgitters (frei beweglich) in einen Glaszustand des Flussschlauchgitters zu beobachten ist [260; 245]. Dabei soll der Glaszustand einen Hinweis auf die Verteilung der Flussschläuche an zufällig verteilten Pinning-Zentren geben. Dieser Übergang wurde in 2H-NbSe_2 ausführlich experimentell und theoretisch untersucht und ist durch einen negativen Peak in $\chi'(T)$ gekennzeichnet. Die Forschungsgruppe um Tomy *et al.* charakterisierte den

PE in 2H-NbSe₂ mittels AC-Suszeptibilität in Abhängigkeit der Probenqualität und zeigte, dass der auftretende Peak in $\chi'(T)$ bei schlechter Kristallqualität abhängig von der Vorgeschichte (Messrichtung, Magnetfelder etc.) der Probe ist, jedoch bei guter ($RRR > 20$) Kristallqualität unabhängig von der Vorgeschichte ist [261]. Wie bereits in Kapitel 3.5 gezeigt, liegt im Fall von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ der RRR -Wert bei ≈ 33 . Somit kann die Vorgeschichte der Probe aufgrund der Kristallqualität vernachlässigt werden. Für die Diskussion ist in Abbildung 95 eine vergrößerte Darstellung von Abbildung 92 zwischen $T = 7 \text{ K}$ und $T = 7,25 \text{ K}$ gezeigt. Die angelegten DC-Magnetfelder wurden parallel zu den ab -Ebenen ausgerichtet.

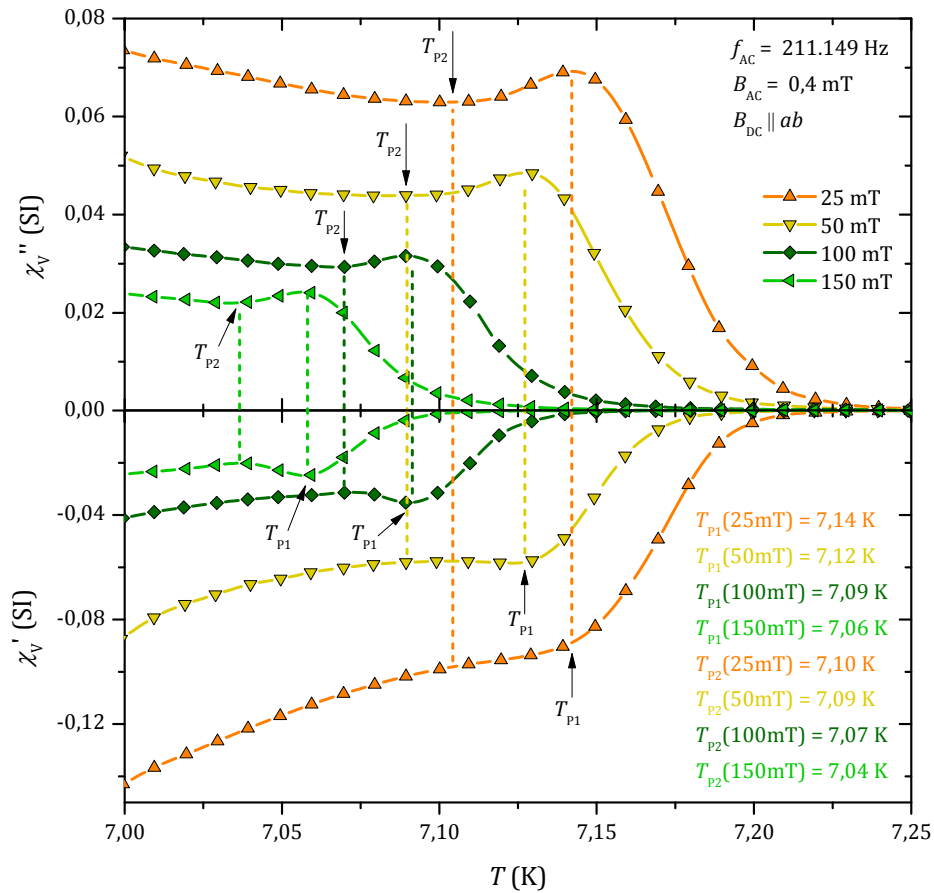


Abbildung 95. AC-Suszeptibilitätsmessungen zwischen $T = 7 \text{ K}$ und $T = 7,25 \text{ K}$ von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ in äußeren Magnetfeldern zwischen $H = 25 \text{ mT}$ und $H = 150 \text{ mT}$ parallel zu den ab -Ebenen.

Im Realteil der Suszeptibilität χ' ist ein schwacher negativer Peak bzw. in kleinen DC-Magnetfeldern ein konkaver Bereich bei $T = T_{P1}$ zu erkennen, der in Abbildung 95 und Abbildung 96 mit einem Pfeil gekennzeichnet ist. Mit steigendem äußerem DC-Magnetfeld verschiebt der konkave Bereich um $T = T_{P1}$ zu tiefen Temperaturen und nimmt in seiner Ausprägung geringfügig ab. Dieses Verhalten stimmt mit numerischen Simulationen von Zhang *et al.* in verschiedenen äußeren DC-Magnetfeldern überein. Die Temperatur T_{P1} ist unabhängig von der Anregungsamplitude B_{AC} und der Anregungsfrequenz f_{AC} [262].

Aus dem Imaginärteil $\chi''(T)$ der Suszeptibilität erhält man bei der Temperatur T_{P1} des Minimums in $\chi'(T)$ ein Maximum in $\chi''(T)$. Die Temperatur T_{P2} kennzeichnet in $\chi''(T)$ ein Minimum, das in $\chi'(T)$ als ein Plateau bei kleinen DC-Magnetfeldern und als ein Maximum für $H_{DC} > 50$ mT zu erkennen ist. Ein qualitativ identisches Verhalten ergibt sich für NbSe_2 aus AC-Suszeptibilitätsmessungen [263; 257]. Die Temperatur T_{P1} kann als Schmelzlinie des Flussschlauchgitters im B - T -Phasendiagramm interpretiert werden, während T_{P2} den Charakter einer unteren Grenztemperatur für den Peak-Effekt hat [257]. Die beiden Temperaturen T_{P1} und T_{P2} aus den AC-Suszeptibilitätsmessungen sind mit den Übergangstemperaturen aus den elektrischen Transportmessungen (Kapitel 3.6.3) vergleichbar [257; 261]. Mit den dazugehörigen DC-Magnetfeldern können die Übergangstemperaturen $T_{P1}(B)$ und $T_{P2}(B)$ in das Phasendiagramm von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ in Kapitel 3.6.5 eingetragen werden. Weitere Suszeptibilitätsmessungen in Magnetfeldern zwischen $B = 300$ mT und $B = 600$ mT parallel zu den ab -Schichten sind in Abbildung 96 gezeigt. Oberhalb von $B = 1$ T ist das auftretende Minimum in $\chi'(T)$ bzw. das Maximum in $\chi''(T)$ zu schwach ausgeprägt, um ausgewertet zu werden.

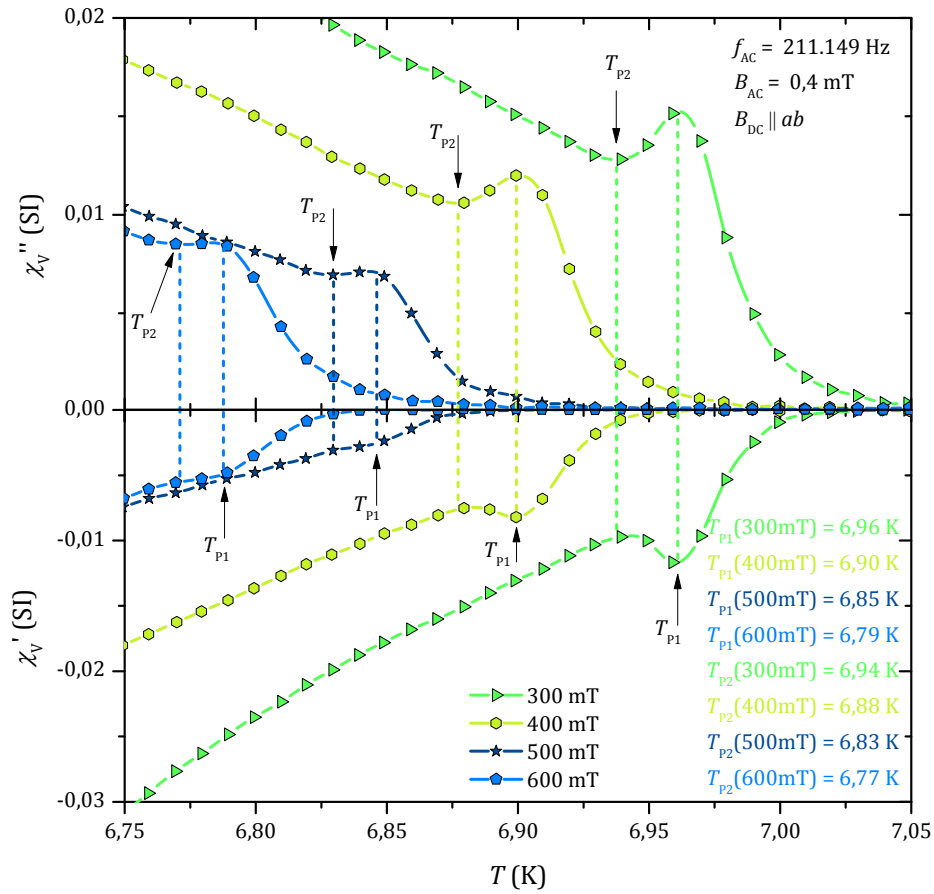


Abbildung 96. AC-Suszeptibilitätsmessungen zwischen $T = 6,75 \text{ K}$ und $T = 7,05 \text{ K}$ von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ in äußeren Magnetfeldern zwischen $H = 300 \text{ mT}$ und $H = 600 \text{ mT}$ parallel zu den Schichten.

Darüber hinaus wurden AC-Suszeptibilitätsmessungen in externen DC-Magnetfeldern senkrecht zu den Schichten durchgeführt in denen auch die oben beschriebene Anomalie in $\chi(T)$ des Peak-Effektes zu erkennen ist (Abbildung 97 bis Abbildung 99). Diese ist jedoch im Vergleich zu den Messungen mit B_{DC} parallel zu den Schichten deutlich schwächer in externen Magnetfeldern bis $B = 25 \text{ mT}$ ausgeprägt (siehe dazu Abbildung 97).

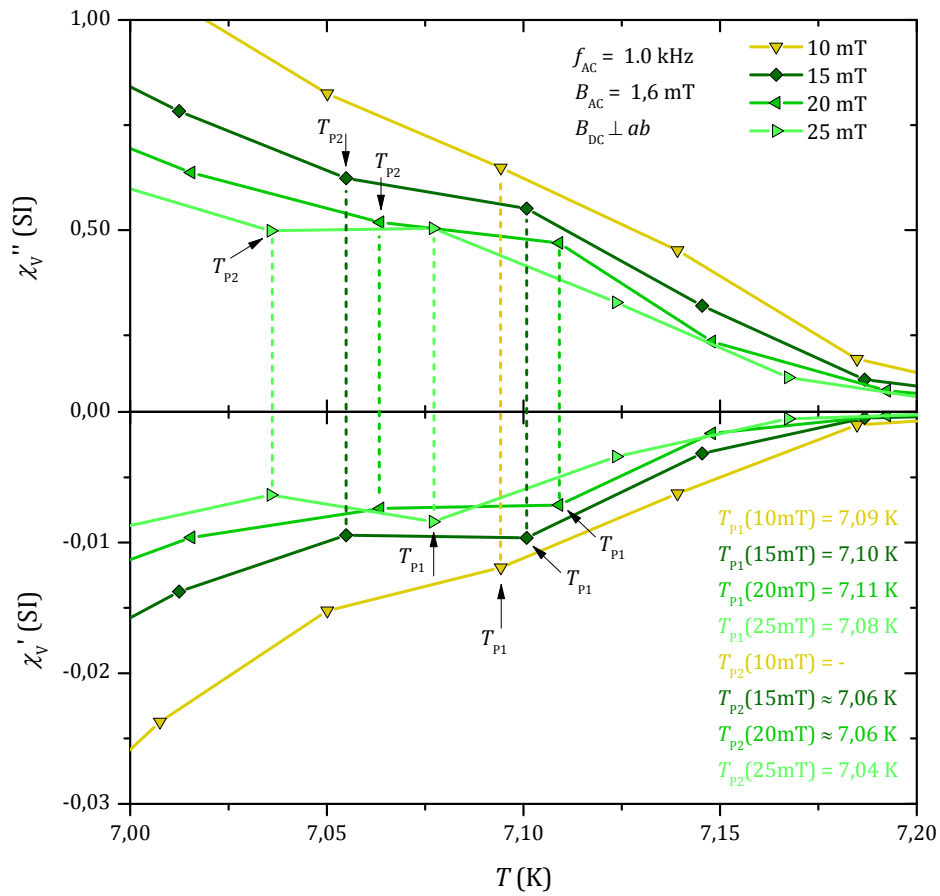


Abbildung 97. AC-Suszeptibilitätsmessungen zwischen $T = 7,0 \text{ K}$ und $T = 7,2 \text{ K}$ von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ in äußeren Magnetfeldern zwischen $H = 10 \text{ mT}$ und $H = 25 \text{ mT}$ senkrecht zu den Schichten.

Weiter ist zu erkennen, dass die für den Peak-Effekt charakteristischen Extrema bei $T = T_{P1}$ und $T = T_{P2}$ bis zu externen Magnetfeldern von $B_{DC} = 1 \text{ T}$ in Temperaturabständen von $\Delta T = T_{P1} - T_{P2} \approx 0,04 \text{ K}$ auftreten. Dies ist ein erster Hinweis, dass die vorliegenden Phasen ($B_{P1}(T)$, $B_{P2}(T)$ und $B_{c2}(T)$ -Linien) im B - T -Phasendiagramm in einem sehr engen Feld- bzw. Temperatur-Bereich auftreten. Eine detaillierte Diskussion findet in Kapitel 3.6.5 statt.

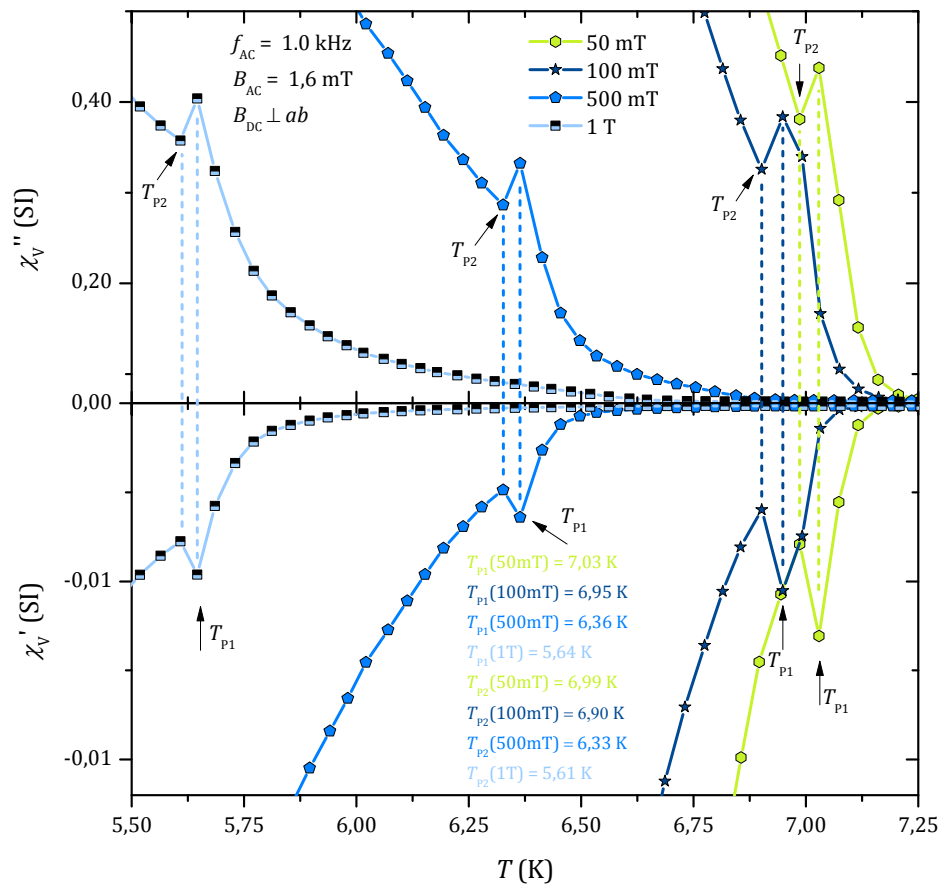


Abbildung 98. AC-Suszeptibilitätsmessungen zwischen $T = 5,50 \text{ K}$ und $T = 7,25 \text{ K}$ von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ in äußeren Magnetfeldern zwischen $H = 50 \text{ mT}$ und $H = 1 \text{ T}$ senkrecht zu den Schichten.

Im Gegensatz zu den AC-Suszeptibilitätsmessungen parallel zu den Schichten, konnte der Peak-Effekt senkrecht zu den Schichten auch in Magnetfeldern oberhalb von $B_{DC} > 1 \text{ T}$ nachgewiesen werden.

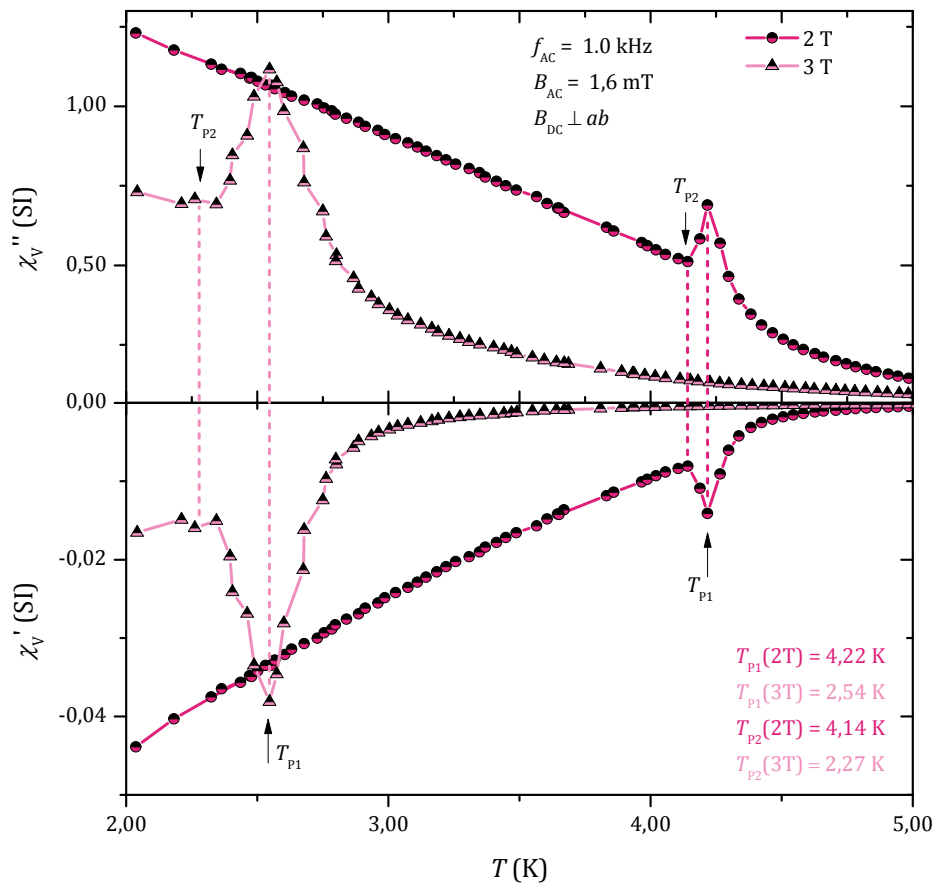


Abbildung 99. AC-Suszeptibilitätsmessungen zwischen $T = 2,0 \text{ K}$ und $T = 5,0 \text{ K}$ von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.26}$ in äußeren Magnetfeldern von $H = 2 \text{ T}$ und $H = 3 \text{ T}$ senkrecht zu den Schichten

Eine Zusammenfassung der erhaltenen Übergangstemperaturen aus den AC-Suszeptibilitätsmessungen ist in Tabelle 13 zu finden.

$B_{\text{DC}} \parallel ab$ (T)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	$B_{\text{DC}} \perp ab$ (T)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)
0,025	7,14	7,10	0,010	7,09	-
0,050	7,12	7,09	0,015	7,10	7,06
0,10	7,09	7,07	0,020	7,11	7,06
0,15	7,06	7,04	0,025	7,08	7,04
0,30	6,96	6,94	0,05	7,03	6,99
0,40	6,90	6,88	0,10	6,95	6,90
0,50	6,85	6,83	0,50	6,36	6,33
0,60	6,79	6,77	1	5,64	5,61
0,70	6,73	-	2	4,22	4,14
1	6,58	-	3	2,54	2,27

Tabelle 13. Übersicht der erhaltenen Übergangstemperaturen T_{P1} und T_{P2} von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ aus den AC-Suszeptibilitätsmessungen parallel und senkrecht zu den Schichten.

3.6.5 Das Phasendiagramm von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$

Für die Auftragung des B - T -Phasendiagramms von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ werden die ausgewerteten Daten aus der spezifischen Wärme, des elektrischen Widerstandes, sowie DC- und AC-Suszeptibilitätsmessungen verwendet. Durch DC-Suszeptibilitätsmessungen (siehe Kapitel 3.6.1) wird aus der Neukurve der magnetfeldabhängigen Magnetisierung $B_{\text{c1}}(T)$ bestimmt und mit Gleichung (2.15) auf $T = 0$ extrapoliert. Der mit Gleichung (2.15) resultierende Feldverlauf von $B_{\text{c1}}(T)$ ist in Abbildung 100 dargestellt. Das untere kritische Feld senkrecht zu den Schichten beträgt $B_{\text{c1}\perp}(0\text{K}) = 6,10$ mT. Dabei wurde ein Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0,8$ berücksichtigt. Parallel zu den ab -Schichten ist das untere kritische Feld $B_{\text{c1}\parallel}(0\text{K}) = 1,32$ mT und damit deutlich kleiner als in senkrechter Richtung.

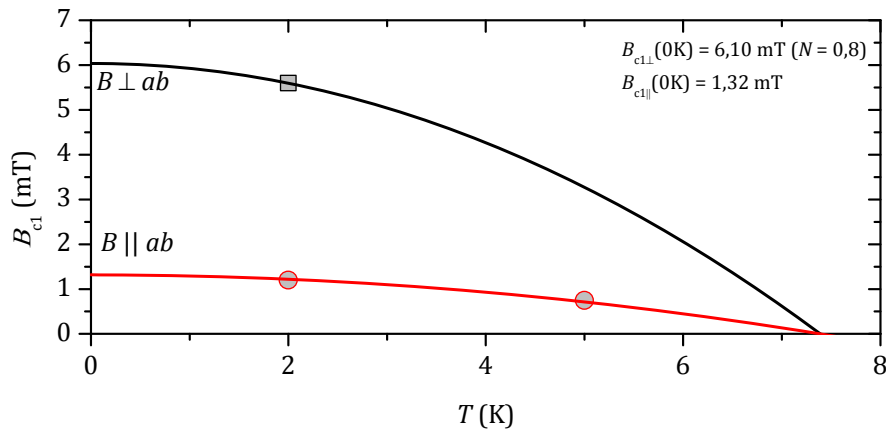


Abbildung 100. Unteres kritisches Feld von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.26}$ senkrecht und parallel zu den ab -Schichten mit der dazugehörigen Anpassung nach Gleichung (2.15).

Bei der Beschreibung des Phasendiagramms zwischen B_{c1} und B_{c2} muss im Fall von NbSe_2 und $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.26}$ das in Kapitel 3.6.4.2 vorgestellte Bild eines Hochtemperatur-Supraleiters abgewandelt werden. Ähnlich wie in HTSC's spielen in NbSe_2 und $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0.26}$ thermische Fluktuationen und Pinning-Kräfte eine entscheidende Rolle [264; 265; 266]. Wie bereits erwähnt wird für die Beschreibung der auftretenden Flusswirbel gewöhnlich der Terminus der Aggregatzustände verwendet. Sind die Flusswirbel an einem festen Ort mit langreichweitiger Ordnung angeordnet, bezeichnet man sie als ein Vortextgitter (ein besonderer Fall ist dabei das Abrikosov Vortextgitter mit seiner Dreiecks-Anordnung) [264]. Eine schematische Übersicht der Flussschlauchgitter gibt Abbildung 101.

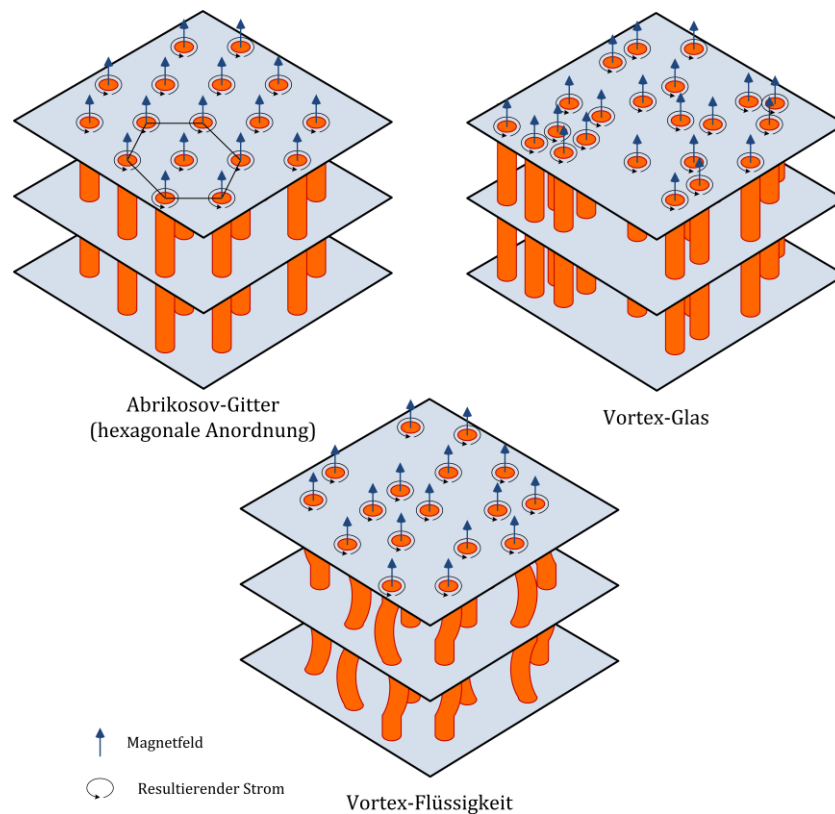


Abbildung 101. Schematische Darstellung verschiedener Flussschlauchgitter eines Typ-II-Supraleiters.

Ähnlich wie bei einem Schmelzvorgang kann das Vortextgitter durch thermische Fluktuationen „aufweichen“ und in einen ungeordneten Zustand übergehen, der meist als Vortex-Flüssigkeit bezeichnet wird [267]. Dies kann für kleine Vortex-Dichten der Fall sein wie sie in der Nähe von $B_{c1}(T)$ vorliegen, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Flusswirbeln gering sind oder in der Nähe von $B_{c2}(T)$ bei geringem Ordnungsparameter und starken thermischen Fluktuationen [268]. Im Fall von 2H-NbSe_2 befindet sich zwischen der ungeordneten Phase (Vortex-Flüssigkeit) und der geordneten Phase (Vortex-Gitter) ein zusätzlicher Bereich, in dem beide Phasen koexistieren und sich lediglich in ihrer Pinning-Stärke unterscheiden [269]. Dieser Ordnungs-/Unordnungs-Übergang wird in dem vorhandenen Peak-Effekt in 2H-NbSe_2 abgebildet [267]. Eine schematische Darstellung des Phasendiagramms von 2H-NbSe_2 ist in Abbildung 102 dargestellt. In zahlreichen Publikationen wird der Peak-Effekt in 2H-NbSe_2 auch als „Reentrant-Peak-Effekt“ bezeichnet [245]. Dabei soll zum Ausdruck kommen, dass die Schmelzlinie für $B_{p1}(T)$ in sehr kleinen Magnetfeldern sehr nahe bei B_{c1} umkehrt (dies ist in dem vergrößerten

Bereich um $t \rightarrow 1$ in Abbildung 102 gezeigt) und damit eine experimentelle Bestätigung der theoretischen Vorhersagen von Nelson *et al.* liefert [270; 245].

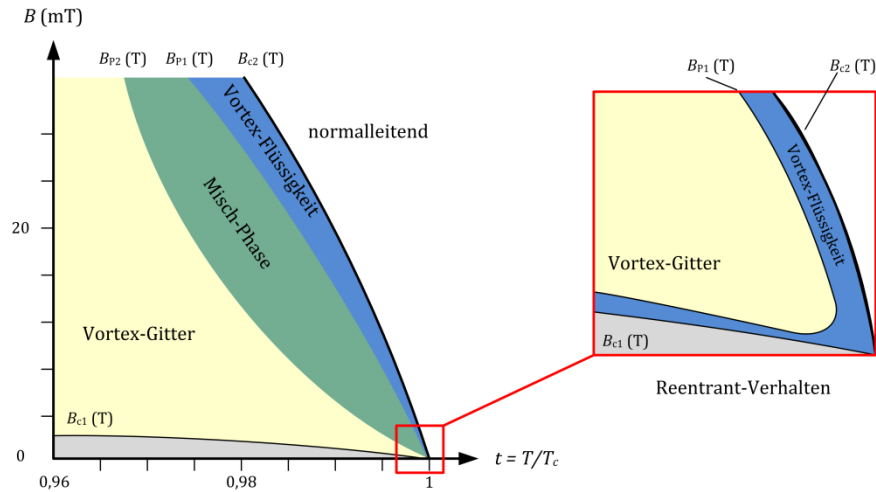


Abbildung 102. Schematische Darstellung der verschiedenen Phasen des Flussschlauchgitters und eine vergrößerte Darstellung des zu erwartenden Reentrant-Peak-Effekt Bereiches nach Vorlage von Marchevsky und Ghosh *et al.* [269; 245].

Für den Fall von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ erhält man aus den elektrischen Transportmessungen am Widerstandsabfall zu 50 % das obere kritische Feld B_{c2} parallel zu den ab -Schichten. Darüber hinaus kann T_{P1} und T_{P2} des Peak-Effektes in ab -Richtung aufgetragen werden. Das obere kritische Feld B_{c2} senkrecht zu den Schichten lässt sich mit Hilfe der spezifischen Wärmemessung bestimmen. Mit Hilfe der WHHM-Theorie wird B_{c2} , B_{P1} und B_{P2} aus den elektrischen Transportmessungen auf $T = 0$ extrapoliert. Die Anpassungen sind in Abbildung 103 eingetragen. Wie in Kapitel 3.6.4.2 beschrieben, eignet sich die Wechselfeld-Suszeptibilität gut um den Peak-Effekt für $T \rightarrow T_c$ in kleinen externen Magnetfeldern zu bestimmen. Die daraus resultierende Kennlinien $B_{P1}(T)$ und $B_{P2}(T)$ aus der AC-Suszeptibilität sind ebenfalls in das Phasendiagramm im Insert in Abbildung 104 eingetragen. Das resultierende B - T -Phasendiagramm ist in Abbildung 103 in einer Übersicht von $T = 0$ K bis $T = 7,5$ K dargestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten AC-Suszeptibilitätsmessungen wurden temperaturabhängig bei konstantem äußerem DC-Magnetfeld gemessen und entsprechen im B - T -Phasendiagramm einem waagerechten Messverlauf parallel der Temperatur-Achse. Der temperaturabhängige Verlauf im Phasendiagramm soll im Folgenden beschrieben werden. Bei genügend hohen

Magnetfeldern oberhalb von B_{c1} erreicht man beim Abkühlen der Probe aus dem normalleitenden Zustand zunächst die Phasengrenze $B_{c2}(T)$ eines gewöhnlichen Typ-II-Supraleiters, an der die Probe in den supraleitenden Zustand übergeht. Erste Flussschläuche können in die Probe eindringen. Diese Flussschläuche sind in der Probe relativ frei beweglich und verteilen sich willkürlich. Der Zustand wird als ungepinnt und amorph angesehen. Kühlt man die Probe weiter ab, so nehmen die thermischen Fluktuationen weiter ab und das ungepinnte, amorphe Flussschlauchgitter beginnt bei der Temperatur T_{P1} zu erstarren und bildet ein deformiertes festgepinntes Flussschlauchgitter aus [271; 272]. Darunter versteht man einen Zustand mit langreichweitiger Ordnung der Flussschläuche, die sich an einem festen Ort im Kristall bilden. Dabei ist ein Übergang von „fest“ nach „flüssig“ bei der Kennlinie B_{P1} zu erwarten. Das Flussschlauchgitter oberhalb von T_{P1} wird als flüssiger Zustand (Vortex-Flüssigkeit) betrachtet; unterhalb von T_{P1} wird der Zustand als fest (Vortex-Gitter) angesehen. Um das deformierte Flussschlauchgitter ($B(T) < B_{P2}(T)$) bildet sich eine Art „Hülle“, in dem das Flussschlauchgitter aufgeweicht wird (für $B_{P2}(T) < B(T) < B_{P1}(T)$) und sich schließlich im flüssigen Zustand nahezu frei bewegen kann (für $B_{P1}(T) < B(T) < B_{c2}(T)$).

Bei Tieftemperatur-Supraleitern findet das Schmelzen des Flussschlauchgitters bei B_{P1} sehr nahe bei B_{c2} statt, so dass eine Abtrennung der Phasen nicht immer möglich ist. Spielen Fluktuationen eine Rolle (in schwach pinnenden Systemen), so bildet sich der Phasenübergang im amorphen Gitter zunehmend heraus [273]. Thermodynamisch ist dieser Schmelzvorgang nur sehr schwer zu beobachten, da die auftretende Entropieänderung sehr klein ist. In magnetischen Messungen und elektrischen Transportmessungen ist dieser Übergang jedoch sichtbar [274]. Der Phasenübergang (Schmelzlinie B_{P1}) kann für $B_{c1} \ll B_{P1} \ll B_{c2}$ und $T \rightarrow T_c$ meist mit $B_{P1} \propto (T_c - T)^2$ beschrieben werden [275].

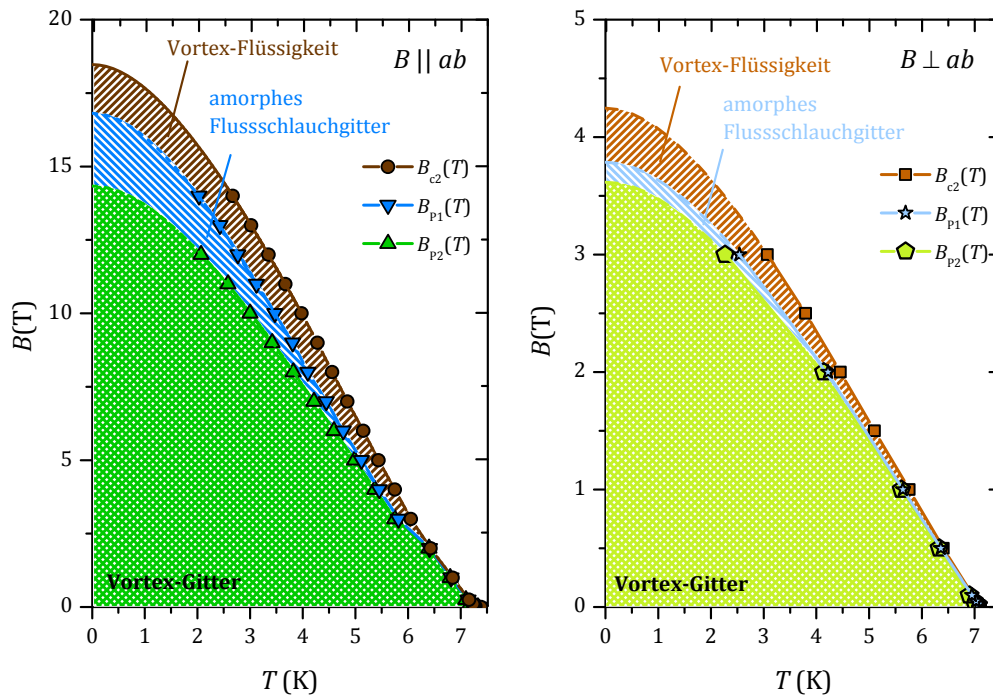


Abbildung 103. B - T -Phasendiagramm von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ mit einem externen Magnetfeld parallel (links) und senkrecht (rechts) zu den ab -Schichten. Die Daten parallel zu den Schichten (links) wurden durch elektrische Widerstandsmessungen gewonnen; Daten senkrecht zu den ab -Ebenen (rechts) wurden mittels spezifischer Wärmemessung ($B_{c2}(T)$) bzw. mittel AC-Suszeptibilität gewonnen.

Betrachtet man das erstellte Phasendiagramm in Abbildung 103 oder in der vergrößerten Darstellung in Abbildung 104 von hohen Temperaturen und kleinen Feldern her kommend, so kann man erkennen, dass B_{c2} , B_{p1} und B_{p2} zunächst einen nahezu identischen Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur annehmen. Für externe Magnetfelder parallel zu den Schichten spaltet sich ab einem Magnetfeld von $B(6,4 \text{ K}) \approx 2 \text{ T}$ der Feldverlauf zwischen B_{p2} und B_{c2} zu tiefen Temperaturen bzw. höheren Feldern auf und es entstehen drei deutlich erkennbare Bereiche (als Vortex-Flüssigkeit, amorph und Vortex-Gitter) [276; 277; 278]. Im B - T -Phasendiagramm für externe Magnetfelder senkrecht zu den Schichten spalten die Bereiche kontinuierlich zu tiefen Temperaturen auf. Ein Schwellenwert ist nicht zu erkennen. Betrachtet man die vergrößerte Darstellung dieses Bereiches in Abbildung 104, so zeigen die Daten aus der AC-Suszeptibilität eine geringe quantitative Abweichung (Temperatur-Offset) zu den Daten aus den elektrischen Transportmessungen. Der qualitative Verlauf der Kennlinien aus den AC-Suszeptibilitätsmessungen verglichen mit

den Kennlinien aus den elektrischen Transportmessungen bleibt jedoch erhalten. Bis zu den kleinsten externen Magnetfeldern, in denen der Peak-Effekt messbar ist (25 mT für $B \parallel ab$ und 10 mT für $B \perp ab$), kann keine Krümmungsänderung der $B_{P1}(T)$ -Linie in kleinen externen Magnetfeldern nahe an $B_{C1}(T)$ nachgewiesen werden, wie es für ein Reentrant-Verhalten zu erwarten ist (siehe dazu die Vergrößerung in Abbildung 102).

Der auftretenden Temperatur-Shift zwischen den $B(T)$ -Kennlinien aus den elektrischen Transportmessungen und den AC-Suszeptibilitätsmessungen kann durch die unterschiedlichen Messmethoden erklärt werden. Im Gegensatz zur Wechselfeldsuszeptibilität, die die gesamte Probe und deren Bulk-Eigenschaften abbildet, werden in elektrischen Transportmessungen pfadabhängige Eigenschaften hervorgehoben, was zu dem vorliegenden Temperatur-Offset führen kann. Zudem wurden die durchgeführten Messungen nicht an einem identischen Kristall durchgeführt (jedoch stammt die untersuchte Probe aus dem identischen Ansatz), was ebenfalls zu einer geringen Verschiebung der Daten führen kann, da sich die Kristallqualität geringfügig unterscheiden kann [260].

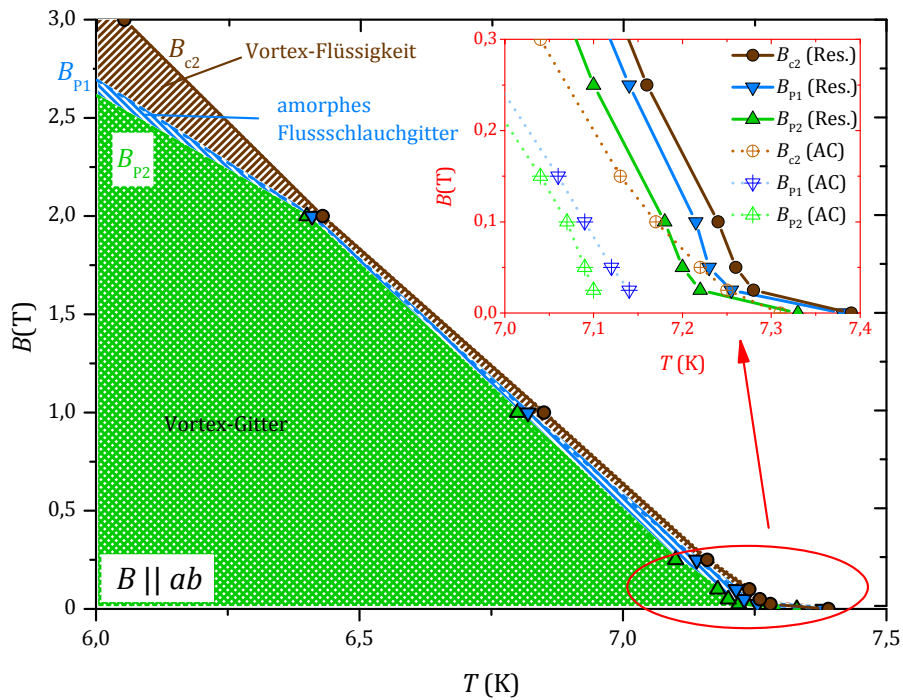


Abbildung 104. Phasendiagramm von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ parallel zu den ab -Schichten in einem Ausschnitt zwischen $T = 6 \text{ K}$ und $T = 7,5 \text{ K}$. Im Insert ist eine weitere Vergrößerung des Temperaturbereichs zwischen $T = 7 \text{ K}$ und $T = 7,4 \text{ K}$ gezeigt. Die charakteristischen Kennlinien des Peak-Effektes B_{P1} und B_{P2} aus den elektrischen Transportmessungen (Res.) und aus den Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität (AC) wurde im Insert eingetragen.

Ein Bereich, in dem Reentrant-Verhalten kurz oberhalb von B_{c1} vorliegt, wie durch Banerjee *et al.* für 2H-NbSe_2 beschrieben, kann nicht aus den temperaturabhängigen Wechselfeld-Suszeptibilitätsmessungen erhalten werden [260]. Dazu könnten Messungen der AC-Suszeptibilität in Abhängigkeit des angelegten DC-Magnetfeldes weiter Aufschluss geben.

Aus den ermittelten oberen und unteren kritischen Feldern des Phasendiagramms kann mit den Gleichungen (2.17), (2.18), (2.14) und (2.13) aus Kapitel 2.3.1.3 und 2.3.1.4 die anisotropen Kohärenzlängen und Londonschen Eindringtiefen berechnet werden. Eine Übersicht der experimentell ermittelten supraleitenden Parameter von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ ist in Tabelle 14 in einem Vergleich mit dem Wirtsgitter dargestellt.

bei $T = 0 \text{ K}$	NbSe_2 [154]	$\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$	Veränderung durch Interkalation
T_c	7,15 K	7,39	↗
$B_{c2\parallel}$	12,3 T	18,5 T	↑
$B_{c2\perp}$	4,1 T	4,2 T	→
$\alpha = B_{c2\parallel} / B_{c2\perp}$	3,0	4,4	↗
$B_{c1\parallel}$	3,9 mT	1,32 mT	↓
$B_{c1\perp}$	9 mT	6,10 mT	↓
λ_{\parallel}	265 nm	313 nm	→
λ_{\perp}	795 nm	2221 nm	↑
ξ_{\parallel}	9 nm	9 nm	→
ξ_{\perp}	3 nm	2 nm	→
RRR	30-66*	33	↘
κ_{\parallel}	86	197	↑
κ_{\perp}	30	35	→
$C_e/\gamma T_c$	1,95 [240]	1,65	↘

Tabelle 14. Übersicht der supraleitenden Parameter von NbSe_2 und $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$.

Neben der geringfügigen Erhöhung von T_c , zeigt der Vergleich von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ zu seinem Wirtsgitter NbSe_2 , dass sich besonders das obere kritische Feld parallel zu den Schichten signifikant erhöht, während $B_{c2\perp}$ nahezu gleich groß bleibt. Dies ist eine direkte Konsequenz der Erhöhung der Anisotropie von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ auf einen Wert von $\alpha \approx 4,4$. Die beobachtete Anisotropie α für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ liegt in einer vergleichbaren Größe, wie sie in einigen anisotropen Cuprat-Supraleitern ($\alpha(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}) \approx 5$ [279]) beobachtet wurde [280]. Die unteren kritischen Felder $B_{c1\parallel}$ und $B_{c1\perp}$ (B parallel und senkrecht zu den Schichten) nehmen in den interkalierten Proben relativ zum Wirtsgitter 2H- NbSe_2 ab. Das Verhältnis aus $B_{c1\perp}/B_{c1\parallel}$ steigt ausgehend von einem Wert von 2,3 für das Wirtsgitter 2H- NbSe_2 auf einen Wert von 4,6 für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$. Die aus den oberen kritischen Feldern B_{c2} berechneten Kohärenzlängen ξ_{\parallel} und ξ_{\perp} sind auch nach der Interkalation mit Cobaltocen

* Siehe dazu Tabelle 9

verglichen mit dem Wirtsgitter nahezu gleich groß. Die Londonschen Eindringtiefen von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ verändern sich durch die Interkalation des Wirtsgitters NbSe_2 deutlich. Während $\lambda_{||}$ für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ im Vergleich zu 2H-NbSe_2 nur geringfügig von $\lambda_{||} (2\text{H-NbSe}_2) = 265 \text{ nm}$ auf $\lambda_{||} (\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}) = 313 \text{ nm}$ ansteigt, kann man bei λ_{\perp} einen deutlichen Anstieg von $\lambda_{\perp} (2\text{H-NbSe}_2) = 795 \text{ nm}$ auf $\lambda_{\perp} (\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}) = 2221 \text{ nm}$ erkennen. Erklären kann man diesen Anstieg durch die Interkalation mit Cobaltocen und die damit verbundene Aufweitung der Schichten. Durch den erhöhten Schichtabstand in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ werden die eigentlichen supraleitenden Schichten NbSe_2 voneinander entfernt, was zu einer Entkopplung senkrecht zu den Schichten führt. Durch die schwache Kopplung zwischen den Schichten, können in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ äußere Magnetfelder parallel zu den Schichten deutlich schlechter abgeschirmt werden, als dies senkrecht der Fall ist ($\lambda_{\perp} \gg \lambda_{||}$). Damit kann mit Hilfe der Interkalation von CoCp_2 in 2H-NbSe_2 und der damit verbundenen Erhöhung des oberen kritischen Feldes B_{c2} in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ die Interkalation als neuer Tuning-Parameter interpretiert werden, mit dem gezielt $B_{c2,||}$ und die damit verbundene Anisotropie eingestellt werden kann.

3.7 Diskussion und Zusammenfassung zu $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$

Ausgangspunkt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien an $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ waren erste Erkenntnisse im Rahmen einer Diplomarbeit von Jasmin Reiners [218]. Erkenntnisse aus der bereits bekannten Interkalationsverbindung $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ sollten auf das noch sehr wenig beachtete Hybridmaterial $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ übertragen werden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Wirtsgittern SnSe_2 und NbSe_2 liegt in der bereits intrinsisch vorliegenden Supraleitung in NbSe_2 . Die verwendeten Einkristalle wurden mittels chemischen Transports aus den Elementen hergestellt und im Anschluss mittels Pulver- und Einkristalldiffraktion auf ihre Reinheit und Struktur hin untersucht. Die Stöchiometrie wurde mittels ICP-OES untersucht.

Die erhaltenen NbSe_2 -Einkristalle wurden mit CoCp_2 interkaliert. Es konnte eine Aufweitung der Schichten mittels Röntgen-Pulverdiffraktion von $5,64 \text{ \AA}$ pro interkalierter Schicht bestimmt werden. Für die physikalischen Studien wurde eine $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ -Probe mit $x = 26 \text{ \% CoCp}_2$ verwendet. Elektrische Transportmessungen zeigen eine Ladungsdichtewelle bei $T_{\text{CDW}} \approx 28 \text{ K}$ und einen supraleitenden Übergang bei $T_c = 7,39 \text{ K}$. Im Gegensatz zu den bereits bekannten Interkalations-Verbindungen und Dotierungsvarianten von NbSe_2 steigt die supraleitende Sprungtemperatur durch diese Interkalation mit Cobaltocen an (Tabelle 8). Mittels DC-Suszeptibilitätsmessungen wurde $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ bei tiefen Temperaturen ($T < 10 \text{ K}$) untersucht. Eine magnetische Hysterese bei $T = 10 \text{ K}$ wie im Fall von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ konnte in Magnetisierungsmessungen nicht gefunden werden. Auch konnte in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ trotz ähnlich langen Interkalationszeiten wie bei $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ keine Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus beobachtet werden. Aus der Neukurve der magnetfeldabhängigen DC-Magnetisierungskurve wurden die unteren kritischen Felder $B_{c1}(0\text{K})$ zu $B_{c1,\parallel}(0\text{K}) = 1,32 \text{ mT}$ und $B_{c1,\perp}(0\text{K}) = 6,10 \text{ mT}$ bestimmt. Mit Hilfe der Wechselfeld-Suszeptibilität wurde bereits ein vom Wirtsgitter NbSe_2 her bekanntes Phänomen des Peak-Effektes gefunden. Bestätigung findet dieses Phänomen durch elektrische Transportmessungen in ab -Richtung, die in $\rho(T)$ eine Anomalie im Widerstand aufweisen und auf einen Peak-Effekt zurückzuführen ist. Ein charakteristisches Phasendiagramm wurde erstellt und zeigt für $B(T < 6,5 \text{ K})$ einen breiten Bereich, in dem der Peak Effekt auftritt. Eine mögliche Ursache der beobachteten Anomalie könnte das Aufweichen bzw. „Schmelzen“ des räumlich geordneten Flussschlauchgitters sein, das sich an der Schmelzlinie in eine Vortex-Flüssigkeit umwandelt. Elektrische Transportmessungen senkrecht zu den Schichten waren für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ nicht möglich. Daher wurden

spezifische Wärmemessungen in verschiedenen äußeren Magnetfeldern dazu verwendet, das obere kritische Feld B_{c2} senkrecht zu den ab -Schichten zu bestimmen. Eine BCS-Anpassung der Sprunghöhe der Nullfeldmessung am supraleitenden Übergang ergab eine erhöhte Sprunghöhe von $\Delta C_e/\gamma T_c = 1,65$ und liegt damit über dem zu erwartenden Wert von $\Delta C_e/\gamma T_c = 1,43$. Ursache dafür kann der 2D-Charakter von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ sein. Einen Hinweis auf Zweiband-Supraleitung findet man in einer konvexen Krümmung im elektronischen Anteil der spezifischen Wärme unterhalb von T_c , der ebenfalls in verwandten 2D-Systemen auftritt und auf Multiband-Supraleitung zurückzuführen ist. Zusammenfassend zeigen die erhaltenen supraleitenden Parameter von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ eine erhöhte Anisotropie im Vergleich zum Wirtsgitter 2H-NbSe₂. Die supraleitenden Eigenschaften in den Schichten bleiben nach der Interkalation weitestgehend erhalten, während sie entlang der c -Achse Veränderungen bezüglich des Wirtsgitters aufweisen. Durch die Interkalation mit Cobaltocen ist es möglich, die Anisotropie von NbSe₂ gezielt zu erhöhen. Das obere kritische Feld B_{c2} kann in NbSe₂ durch Interkalation von $B_{c2,\parallel}(\text{NbSe}_2) = 11,2$ T auf einen Wert von $B_{c2,\parallel}(\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}) = 18,5$ T deutlich erhöht werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien an $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ sollten durch zusätzliche physikalische Untersuchungen ausgeweitet werden. Dabei wären besonders weitere AC-Suszeptibilitätsmessungen in Abhängigkeit des angelegten DC-Feldes interessant. Damit könnte der bisher nicht sichtbare Bereich, in dem Reentrant-Verhalten auftritt (kurz oberhalb von B_{c1}), untersucht werden. Darüber hinaus wären elektrische Transportmessungen in hohen äußeren Magnetfeldern äußerst hilfreich, um das obere kritische Feld $B_{c2}(T)$ für $T \rightarrow 0$ zu bestimmen.

4 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Methoden und Geräte vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

4.1 Synthese und Interkalation der Wirtsgitter

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden aus den Elementen Sn/Nb und Se mittels chemischen Transports hergestellt. Anschließend wurden die erhaltenen Verbindungen mit Cobaltocen interkaliert.

4.1.1 Synthese von SnSe₂

In einer Argonbox wurden die Edukte Zinn (Alfa-Aesar 99,999 %; mesh 100) und Selen (Alfa-Aesar 99,999 %; mesh 200) in stöchiometrischen Verhältnissen abgewogen und in einem Achat-Mörser homogen zermahlen und vermischt. Mit einem Trichter (\approx mit der Länge der Ampulle) wurden die Edukte in PH300 Quarzglas-Ampullen der Firma GLAS-VERTRIEB BRAUN mit einem Durchmesser von $d = 10 (\pm 0,12)$ mm und einer Wandstärke von 1 mm gefüllt. Für die Oberflächenbehandlung wurden die Quarz-Ampullen im Vorfeld mit Aceton von innen gereinigt und im Anschluss bei 900 °C ausgeglüht. Um die Quarzampullen vor Feuchtigkeit zu schützen wurden sie nach dem Glühen direkt in eine Argonbox eingeschleust. Im Anschluss wurde als Transportmittel 5 mg Iod pro cm³ zugegeben und die Ampulle mit Parafilm oder einem Ventil verschlossen. Nach dem Ausschleusen wurde die Ampulle/Probe mit flüssigem Stickstoff ca. 15 sec. gekühlt, um den Dampfdruck der Elemente zu erniedrigen und ein Abdampfen zu verhindern. Die Ampullen wurden dreimal mit Argon gespült bevor sie mit Hilfe eines Knallgasbrenners abgeschmolzen wurden. Im Falle der 2H-Verbindungen fand der Abschmelzvorgang unter Normaldruck statt, im Falle der 18R-Verbindungen fand der Abschmelzvorgang bei einem Druck von $p < 6 \times 10^{-2}$ mbar statt.

Die abgeschmolzenen Ampullen wurden anschließend in einem Röhrenofen R/30/500/12/P320 mit Controller P320 der Firma NABERTHERM bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und Temperaturgradienten gesintert bzw. transportiert. Dabei wurde das

Ausgangsmaterial stets auf der Seite der höheren Temperatur (T_1) platziert, da die Synthese von SnSe_2 endotherm abläuft. In Abbildung 105 ist der Aufbau eines solchen Röhrenofens gezeigt.

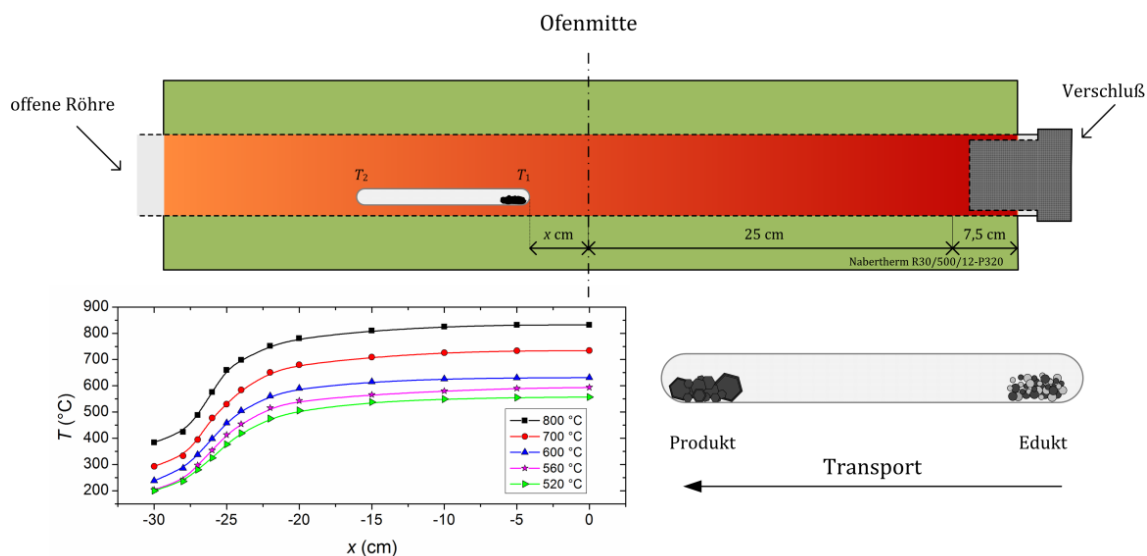


Abbildung 105. Röhrenofen R30/500/12-P320 der Firma NABERTHERM mit zugehörigem Temperaturprofil.

Man erhält je nach Ampullenlänge und Positionierung im Ofen den gewünschten Temperaturgradienten. Es ist zu beachten, dass eine Seite des Ofens (hier rechts) mit einem Schamott-Stopfen verschlossen wurde, während die andere Seite des Ofens offen gelassen wurde, um den benötigten Temperaturabfall zu erzeugen. Das Temperaturprofil wurde im Vorfeld bestimmt. Mit Hilfe des Transportmittels Iod wird das eingewogene Edukt von der heißeren Seite mit der Temperatur T_1 auf die kältere Seite T_2 transportiert. Die entstehenden Kristalle scheiden sich je nach Transportdauer auf der kälteren Seite in unterschiedlichen Größen ab.

Nach der Reaktion wurden die Proben heiß aus dem Ofen genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Falle der 18R-Phasen wurden die Ansätze überwiegend auf die kältere Seite transportiert und dort abgeschieden. Im Falle der 2H-Phasen entstanden die Produkte überwiegend auf der heißeren Seite (T_1) durch Flux-Synthese. Auch die Kristallgrößen unterscheiden sich drastisch. Mit geringer bzw. ohne Iod-Zugabe entstand überwiegend feinkristallines Material, während mit Iod-Zugabe große Plättchen bis zu

einer Größe von 6-8 mm Kantenlänge entstanden. Die entstandenen Proben wurden mittels ICP-OES-Analyse und REM-EDX auf ihre Stöchiometrie hin untersucht. Des Weiteren wurden Röntgenbeugungsstudien am Pulver und Einkristall durchgeführt.

In Tabelle 27 im Anhang ist eine Übersicht der unternommenen Ansätze mit ihren Syntheseparametern zu sehen.

4.1.1.1 Röntgenstrukturanalyse von $18R\text{-SnSe}_2$

Für die Einkristall-Diffraktometrie wurde ein Kristall des Ansatzes MH1182 ausgewählt und mit perfluoriertem Polyether auf MiTeGen Mikromounts auf ein Dreikreis-Diffraktometer der Firma BRUKER aufgebracht. Das Gerät war mit $\text{I}\mu\text{S}$ („Incoatec Microfocus Source“)-Röntgenquelle (Ag-Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$) ausgestattet. Als Monochromator und fokussierende Einheit diente eine Quazar-Montel-Optik. Als Detektor wurde ein APEX 2 CCD-Detektor eingesetzt. Insgesamt wurden 1440 Bilder in acht ω -scans aufgenommen. Genauere Messparameter sind Tabelle 15 zu entnehmen.

Nr.	Detektorabstand (cm)	2θ (°)	ω (°)	φ (°)	Belichtungszeit (sec.)	ω -Schrittweite (°)	ω -sweep (°)
1	10	15	15	0	10	1	180
2	10	15	15	90	10	1	180
3	10	15	15	180	10	1	180
4	10	25	25	45	15	1	180
5	10	25	25	135	15	1	180
6	10	25	25	225	15	1	180
7	10	35	35	270	20	1	180
8	10	35	35	315	20	1	180

Tabelle 15. Messparameter bei der Einkristallmessung von $18R\text{-SnSe}_2$

Zell-Bestimmung, -Verfeinerung und -Integration wurden mit dem BRUKER Software-Packet SAINT durchgeführt [281]. Für die Datenreduktion und eine numerische Absorptionskorrektur ($T_{\min} = 0.19062$, $T_{\max} = 0.69189$) wurde das Programm SADABS verwendet [282]. Aufgrund der systematischen Auslöschungen ergab sich im trigonalen Kristallsystem die Raumgruppe $R\text{-}3m$. 3036 unabhängige Reflexe wurden mit einem

internen Mittelungswert $R_{\text{int}}(F^2) = 0,0548$ zu 251 unabhängigen Reflexen reduziert. Die Strukturlösung wurde mit Hilfe des Programms SIR92 [283] mit direkten Methoden durchgeführt. Anschließend wurden mit SHELXL [284] für alle Atome, die Atompositionen und anisotropen Auslenkungsparameter frei gegen F^2 verfeinert. Eine Übersicht der erhaltenen Kristall- und Verfeinerungsparameter ist in Tabelle 16 dargestellt.

Kristallparameter	
Empirische Formel	SnSe ₂
Probe	MH1182
Gewicht pro Formeleinheit (g/mol)	276,63
Kristallform/-farbe	Plättchen, schwarz metallisch glänzend
Kristallgröße (mm)	0,043 x 0,136 x 0,143
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Int. Tab. Nr. 166)
a (Å)	3,8117(4)
b (Å)	3,8117
c (Å)	55,208(5)
V (Å ³)	694,66(10)
Z	9
ρ (g/cm ³)	5,942
$F(000)$	1062
μ_{Ag} (mm ⁻¹)	16,673

Parameter aus der Verfeinerung	
R_1 all	0,0395
wR_2 all	0,0866
Goof	1,279
$R_1 (F_o > 4\sigma F_o)$	0,0365
$wR_2 (F_o > 4\sigma F_o)$	0,0852
Restelektronendichte (e/Å ³)	-1,836/0,899

Tabelle 16. Kristall- und Verfeinerungsparameter von 18R-SnSe₂ (MH1182)

In Abbildung 106 sind die reziproken Ebenen von 18R-SnSe₂ dargestellt. Wie man am Beispiel des rot markierten Reflexes (0-30) erkennen kann, ist dieser sowohl in der $hk0$, wie auch in der $hk1$ -Ebene sichtbar. Dies ist in diesem Fall nicht durch eine Verzwillingung des Kristalls zu erklären, sondern durch die relativ große Zellkonstante in c -Richtung und der hohen Intensität des Reflexes. Dadurch können die einzelnen Ebenen in c -Richtung

nicht ganz sauber aufgelöst werden und zeigen Reflexe aus der darüber oder darunter liegenden Ebene in c -Richtung („Überläufer“).

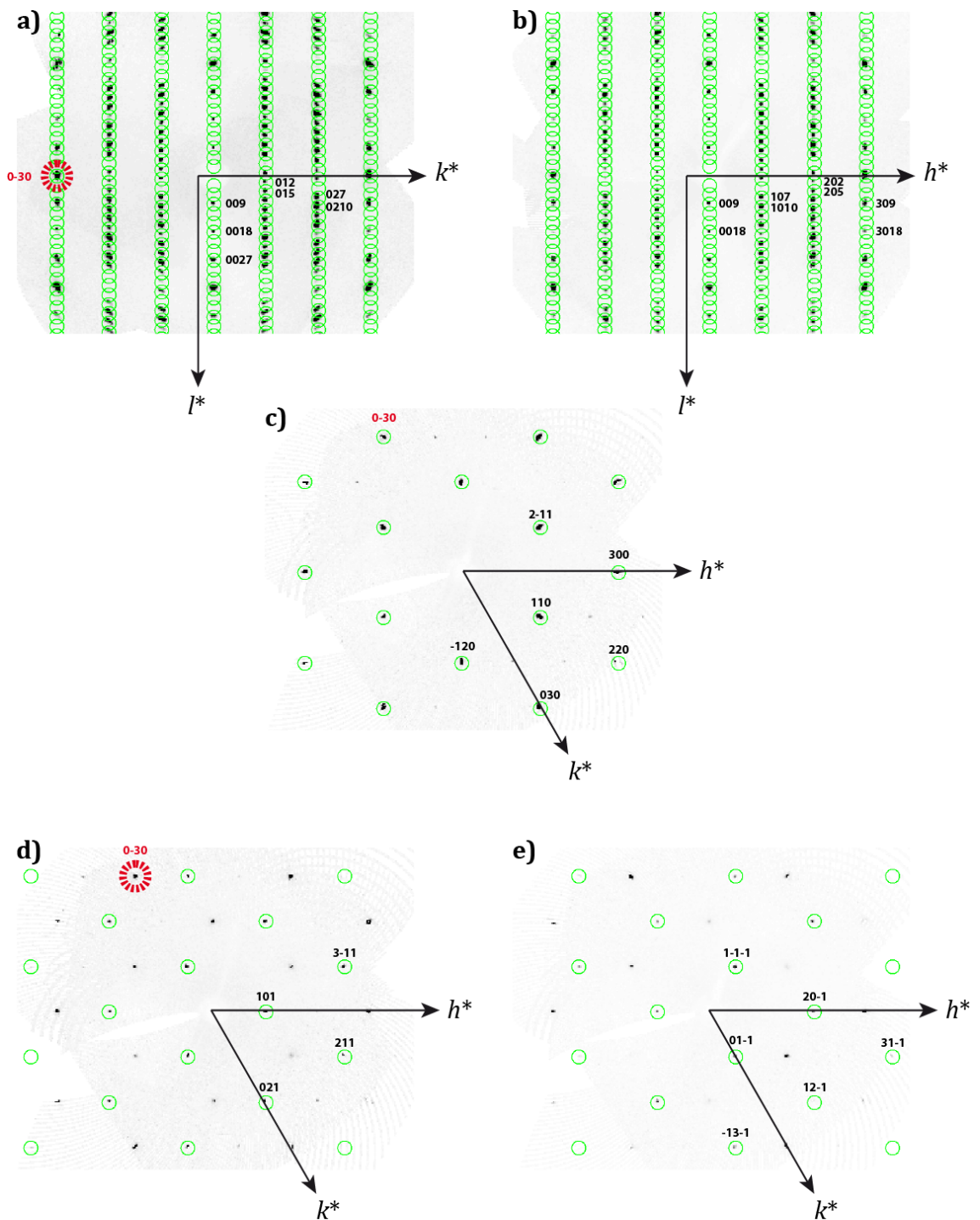


Abbildung 106. Reziproke Ebenen von 18R-SnSe₂ (MH1182): a) $0kl$ -Ebene, b) $h0l$ -Ebene, c) $hk0$ -Ebene, d) $hk1$ -Ebene und e) $hk-1$ -Ebene mit den entsprechenden Vorhersagen (grüne Kreise).

4.1.1.2 Röntgenstrukturanalyse von 2H-SnSe₂

Für die Röntgenuntersuchungen von 2H-SnSe₂ wurde ein Kristall des Ansatzes SA496 verwendet. Dieser Einkristall wurde bereits mit einem Zweikreis-Diffraktometer (STOE IPDS II) im Rahmen der Dissertation von Sandra Altmannshofer gemessen [58]. Für diese Arbeit wurde der Kristall von der Glaskapillare herunter genommen und mit perfluoriertem Polyether auf MiTeGen Mikromounts auf ein Dreikreis-Diffraktometer der Firma BRUKER aufgebracht. Genauere Gerätespezifikationen können Kapitel 4.1.1.1 entnommen werden. Insgesamt wurden 1080 Bilder in sechs ω -scans aufgenommen. Genauere Messparameter sind Tabelle 17 zu entnehmen.

Nr.	Detektorabstand (cm)	2 θ (°)	ω (°)	φ (°)	Belichtungszeit (sec.)	ω -Schrittweite (°)	ω -sweep (°)
1	5	20	20	0	15	1	180
2	5	20	20	90	15	1	180
3	5	25	25	180	20	1	180
4	5	25	25	270	20	1	180
5	5	-30	-30	45	25	1	180
6	5	-30	-30	135	25	1	180

Tabelle 17. Messparameter der Einkristallmessung von 2H-SnSe₂

Zell-Bestimmung, -Verfeinerung und -Integration wurden mit dem BRUKER Software-Packet SAINT durchgeführt [281]. Für die Datenreduktion und der numerischen Absorptionskorrektur ($T_{\min} = 0.31627$, $T_{\max} = 0.73081$) wurde das Programm SADABS verwendet [282]. Aufgrund der systematischen Auslöschungen ergab sich im trigonalen Kristallsystem die Raumgruppe $P\bar{3}m1$. 3062 unabhängige Reflexe wurden mit einem internen Mittelungswert $R_{\text{int}}(F^2) = 0,0416$ zu 191 unabhängigen Reflexen reduziert. Die Strukturlösung wurde mit Hilfe des Programms SIR92 [283] mit direkten Methoden durchgeführt. Anschließend wurden mit SHELXL [284] für alle Atome, die Atompositionen und anisotropen Auslenkungsparameter frei gegen F^2 verfeinert. Eine Übersicht der erhaltenen Kristall- und Verfeinerungsparameter ist in Tabelle 18 dargestellt.

Kristallparameter	
Empirische Formel	SnSe ₂
Probe	SA496
Gewicht pro Formeleinheit (g/mol)	276,63
Kristallform/-farbe	Plättchen, schwarz metallisch glänzend
Kristallgröße (mm)	0,027 x 0,075 x 0,146
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> -3 <i>m</i> 1 (Int. Tab. Nr. 164)
<i>a</i> (Å)	3,80707(4)
<i>b</i> (Å)	3,80707
<i>c</i> (Å)	6,13147(15)
<i>V</i> (Å ³)	76,962(3)
<i>Z</i>	1
ρ (g/cm ³)	5,969
<i>F</i> (000)	118
μ_{Ag} (mm ⁻¹)	16,723

Parameter aus der Verfeinerung	
<i>R</i> _{1 all}	0,0129
<i>wR</i> _{2 all}	0,0298
GooF	1,133
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> _o > 4σ <i>F</i> _o)	0,0117
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> _o > 4σ <i>F</i> _o)	0,0293
Restelektronendichte (e/Å ³)	-0,668/0,139

Tabelle 18. Kristall- und Verfeinerungsparameter von 2H-SnSe₂ (SA496)

In Abbildung 107 sind die rekonstruierten reziproken Ebenen von 2H-SnSe₂ aus den Beugungsbildern dargestellt. Es sind keinerlei Anzeichen für eine Verzwillingung des Kristalls oder das Auftreten von Überstrukturen ersichtlich. Die Vorhersagen des Kristallsystems stimmen mit den erhaltenen Reflexpositionen überein.

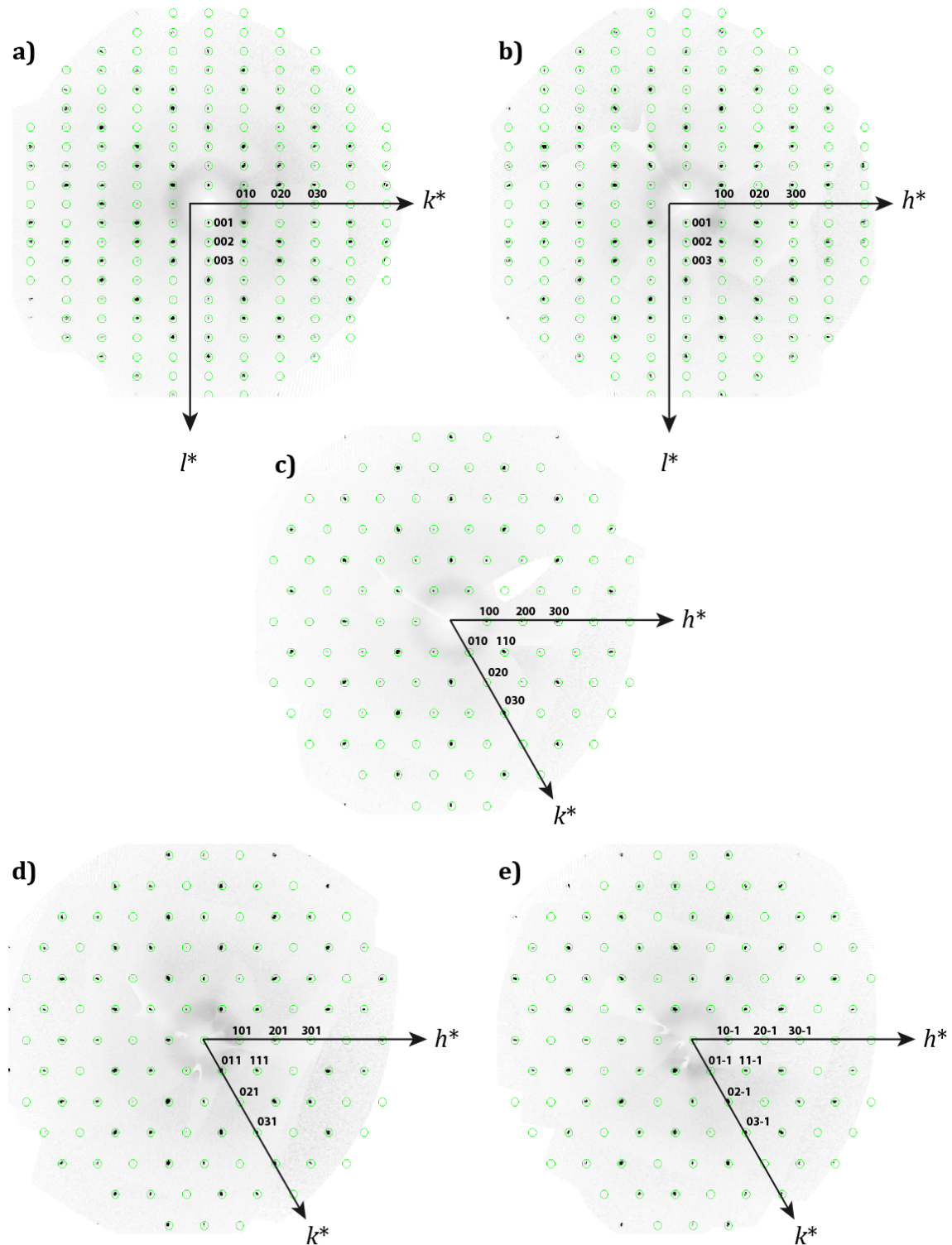


Abbildung 107. Reziproke Ebenen von 2H-SnSe₂ (SA496): a) $0kl$ -, b) $h0l$ -, c) $hk0$ -, d) $hk1$ - und e) $hk-1$ -Ebene mit den entsprechenden Vorhersagen der Reflexlagen (grüne Kreise).

4.1.1.3 Rietveld-Verfeinerung von 2H-SnSe₂

Für die durchgeführte Rietveld-Verfeinerung wurde 2H-SnSe₂ in einem Mörser gleichmäßig vermahlen. Die Probe wird mit Hilfe von GLISSEAL Laborfett zwischen zwei MYLAR-Folien (MYLAR Polyester Folie 6 µm) gespannt. Die Untersuchung der Probe erfolgte mit einem Guinier-Diffraktometer der Firma HUBER. Das Gerät ist mit einem Germanium-Monochromator nach Johansson ausgestattet und wird mit einer Röntgenröhre mit Cu-Anode ($\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54060 \text{ \AA}$) betrieben. Als Detektor dient eine Imaging Plate Guinier Camera G670 der Firma HUBER.

Eine Messung wurde 30 Minuten belichtet und 37-mal wiederholt. Die einzelnen Bilder wurden zur Untergrundreduzierung aufsummiert. Die anschließende Verfeinerung wurde mit der Software Jana2006 durchgeführt [87]. Die Parameter der Verfeinerung sind Tabelle 19 zu entnehmen.

Rietveld-Verfeinerung	
Empirische Formel	SnSe ₂
Probe	MH2078P
Gewicht pro Formeleinheit (g/mol)	276,63
Kristallform/-farbe	Sehr kleine Plättchen, schwarz metallisch glänzend
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> -3 <i>m</i> 1 (Int. Tab. Nr. 164)
<i>a</i> (Å)	3,8085
<i>b</i> (Å)	3,8085
<i>c</i> (Å)	6,1324
Für die Verfeinerung berücksichtigter Bereich (2 Θ)	6,91° – 94,26°
# der Legendre Polynome	12
Vorzugsorientierung nach March-Dollase	001-Richtung
Parameter aus der Verfeinerung	
<i>R</i> _F	0,0689
<i>R</i> _p	0,0465
<i>wR</i> _p	0,0737
GooF	11,79
pref1 (001)	1,113
pref2 (001)	0
U ₁₁ (Sn) = U ₂₂ (Sn)	0,0025 Å ²
U ₃₃ (Sn)	0,173 Å ²
U ₁₁ (Se) = U ₂₂ (Se)	0,015 Å ²
U ₃₃ (Se)	0,076 Å ²

Tabelle 19. Rietveld-Verfeinerung von 2H-SnSe₂ und die daraus erhaltenen Parameter.

4.1.2 Synthese von Cobaltocen

Im Wesentlichen wurde die Reaktion nach [285; 286] durchgeführt:

In einem Rundkolben mit Hahn werden 2,5 g (19,8 mmol) wasserfreies Kobalt(II)chlorid in 85mL THF vorgelegt. In einem zweiten Rundkolben werden 3,49 g (39,6 mmol) Natriumocen in 77 ml THF aufgeschwemmt (Suspension). Unter Rühren wird die Natriumocen-Suspension zur Kobalt(II)chlorid-Lösung getropft. Dabei ist ein Farbwechsel von blau nach schwarz zu erkennen. In Abbildung 108 ist die zugehörige Reaktionsgleichung gezeigt. Bei 85°C wird der Ansatz für ca. 20 h refluxiert und im Anschluss in die Glovebox überführt. Das Produkt wird durch einen Whatmannfilter

abfiltriert und dreimal mit 5-10 ml THF gewaschen. Reste des Lösemittels werden unter HV abgezogen.

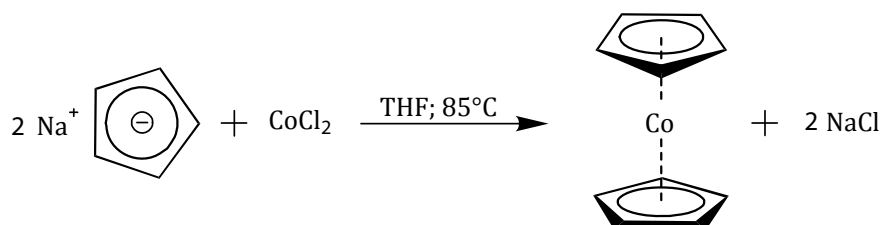


Abbildung 108. Darstellung von Cobaltocen.

Zur Aufreinigung wird der trockene Rückstand in der Box in eine Sublimille überführt. Die erste Sublimation findet bei einer Ölbadtemperatur von 70°C ($p \sim 0,3\text{-}0,4$ mbar) statt und läuft über Nacht. Das Produkt am Kühlfinger (schwarzglänzender, feiner Feststoff) wird in der Box in einen kleinen Rundkolben überführt (1. Ausbeute ca. $1,48 \text{ g} = 40,7 \%$). Eine weitere Sublimation bei 40°C Ölbadtemperatur und einem Druck von $p \sim 0,2\text{-}0,3$ mbar wird durchgeführt. Man erhält $1,98 \text{ g CoCp}_2$. Dies entspricht einer Ausbeute von 54% .

Organische Verunreinigungen konnten mittels $^1\text{H-NMR}$ ausgeschlossen werden. Der Oxidations-Zustand von Cobaltocen wurde mittels Suszeptibilitätsmessungen untersucht und konnte Co^{II} (d^7 System) zugeordnet werden (siehe dazu auch Abbildung 109). Aus der Steigung der Geradenanpassung in der $(1/\chi)$ -Auftragung kann man mit dem Zusammenhang

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3k_{\text{B}}T\chi}{\mu_0 N_{\text{A}} \mu_{\text{B}}^2} \right)^{1/2} \text{ cgs} = \left(\frac{1}{\text{Steigung}} \cdot 8 \right) \mu_{\text{B}} \quad (4.1)$$

die effektive Anzahl an Bohr-Magnetonen berechnen.

Damit kann mit der Abschätzung

$$x(\%) = \frac{\chi_{\text{Exp}}^2}{100 \cdot \chi_{\text{theor.}}^2} = \frac{\chi_{\text{Exp}}^2}{100 \cdot (1,732 \mu_{\text{B}})^2} \quad (4.2)$$

im Rahmen des Fehlers ein annähernd vollständiger d^7 -Zustand angenommen werden. Dies gilt für den Temperaturbereich oberhalb von $T > 50$ K. Bei niedrigen Temperaturen unterhalb von $T < 10$ K findet man einen entkoppelten Zustand der Spins vor, der zu einer Suszeptibilität von $\chi_{\text{vgl.}} = 1,44 \mu_B$ führt [287]. Ein Vergleich zwischen den experimentell erhaltenen Suszeptibilitäten und der Literatur ist in Tabelle 20 zu entnehmen.

Temperatur-Bereich	χ_{exp}	$\chi_{\text{vgl. aus [287]}}$	x (%)
2 – 10 Kelvin	$1,46 \mu_B$	$1,44 \mu_B$	103
50 – 300 Kelvin	$1,77 \mu_B$	$1,73 \mu_B$	105

Tabelle 20. Ein Vergleich der Suszeptibilität von Cobaltocen aus dem durchgeführten Experiment und der Veröffentlichung von König *et al.* [287].

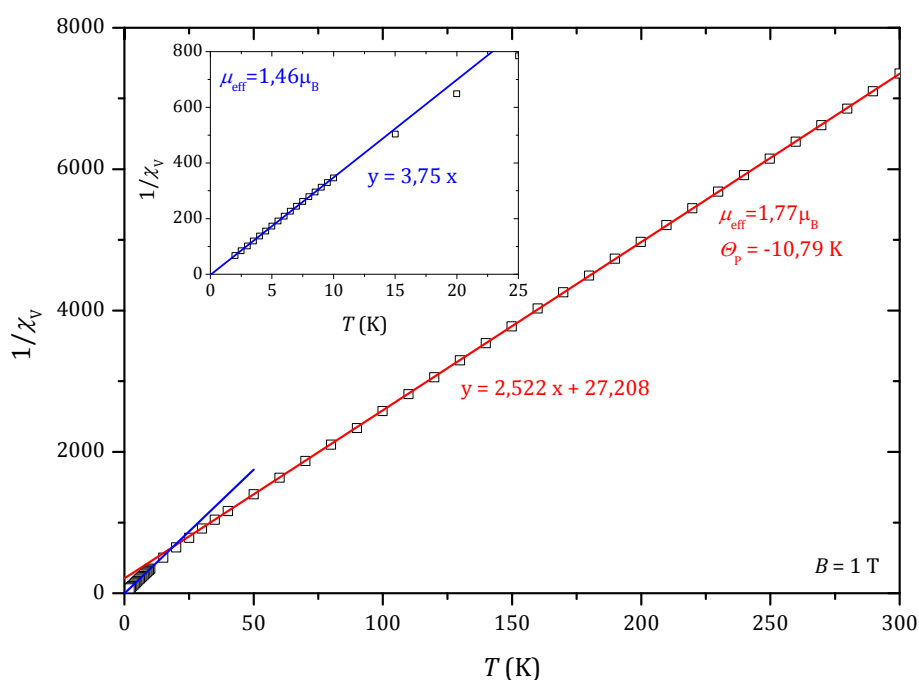


Abbildung 109. Inverse Suszeptibilität von Cobaltocen in Abhängigkeit der Temperatur (in $B = 1$ T). Im Insert ist ein vergrößerter Ausschnitt des Tieftemperaturbereiches zwischen $0 < T < 25$ Kelvin zu sehen. Die durchgezogenen Linien zeigen eine lineare Anpassung zwischen $50 < T < 300$ Kelvin, bzw. zwischen $2 < T < 10$ Kelvin (im Insert).

4.1.3 Interkalation von SnSe₂ mit Cobaltocen

Die Interkalation der Muttersubstanzen in Tabelle 27 wurde erneut in einer Argonbox durchgeführt. Dazu wurde Acetonitril bzw. *p*-Xylol mit einem Molekularsieb getrocknet. Das für die Interkalation verwendete Cobaltocen wurde nach Kapitel 4.1.2 hergestellt. Es wurden ca. 50-100 mg Muttersubstanz mit etwa der gleichen Menge CoCp₂ und 4 ml Lösungsmittel versetzt und bei einer festen Temperatur in einen Heizblock gestellt. Auf ein Rühren der Lösung wurde verzichtet, um keinen Schaden an den Proben zu verursachen. Es wurden verschiedene Ansätze bei unterschiedlichen Interkalations-Temperaturen unternommen, um den Einfluss der Temperatur bei der Interkalation zu bestimmen.

Nach Ablauf der Interkalationszeit wurden die Proben dreimal mit 3-5 ml des zur Interkalation verwendeten Lösungsmittels gespült bis die Lösung klar wurde. Ein Abscheiden von Cobaltocen auf der Oberfläche der Kristalle kann damit ausgeschlossen werden. Die erhaltenen Verbindungen wurden mittels ICP-OES auf ihre Stöchiometrie hin untersucht. Eine Übersicht der Verbindungen ist dem Anhang in Kapitel 1 zu entnehmen.

4.1.3.1 Einkristalldiffraktionsstudie an 2H-SnSe₂{CoCp₂}_x

Zur Bestimmung der Struktur eines interkalierten 2H-Kristalls wurde ein bereits bei Raumtemperatur charakterisierter Einkristall schrittweise mit CoCp₂ interkaliert und der Fortschritt mittels Einkristalldiffraktion nachgewiesen. Dazu wurde nach einer, drei und 24 Stunden Interkalation unterbrochen, der Kristall mit Acetonitril als Lösemittel gewaschen und im Anschluss getrocknet. Bei der Überprüfung des Interkalationsfortschrittes im Einkristall mittels Einkristalldiffraktion trat das Problem auf, dass durch die Präparation mit Polyether der Kristall in einer „Hülle“ aus Polyether eingeschlossen wurde und deshalb die Interkalation mit CoCp₂ nicht stattfinden konnte. Ein Lösemittel, mit dem der Polyether vom Kristall ausreichend gut entfernt werden kann, wurde nicht gefunden. Aus diesem Grund konnte auch nach 24 Stunden kein Interkalationsfortschritt gefunden werden. Für die Bestimmung wurde das in Kapitel 4.1.1.1 vorgestellte Dreikreisdiffraktometer verwendet.

4.1.4 Synthese und Interkalation von NbSe₂ mit CoCp₂

Die in dieser Arbeit verwendeten NbSe₂{CoCp₂}_x-Proben wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Jasmin Reiners hergestellt [218].

In einer Argonbox wurden die Edukte Niob (Alfa-Aesar 99,99 %; mesh 325) und Selen (Alfa-Aesar 99,999 %; mesh 200) in stöchiometrischen Verhältnissen abgewogen und in einem Achat-Mörser homogen zermahlen, vermischt und in Quarzampullen gefüllt. Die Ampullen wurden mit 2 mg Iod pro cm³ befüllt und bei einem Druck von $p < 6 \times 10^{-2}$ abgeschmolzen. Weitere Details sind Kapitel 4.1.1 zu entnehmen. Die Reaktion fand bei einer Temperatur von $T_1 = 840^\circ\text{C}$ und $T_2 = 600^\circ\text{C}$ statt.

Nach der Reaktion wurden die Proben heiß aus dem Ofen genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die entstandenen Proben wurden mittels ICP-OES-Analyse und REM-EDX auf ihre Stöchiometrie hin untersucht. In Tabelle 32 sind die in dieser Arbeit verwendeten Proben und die dazugehörigen stöchiometrischen Verhältnisse dargestellt. An den erhaltenen Kristallen wurden Röntgenbeugungsstudien am Pulver und Einkristall durchgeführt.

Die Interkalation von NbSe₂ wurde gemäß Kapitel 4.1.1 durchgeführt. In dieser Arbeit wurde eine interkalierte Verbindung mit einem Cobaltocen-Gehalt von $x = 26\%$ verwendet. Mittels ICP-OES wurde die Stöchiometrie zu NbSe_{2,00}{CoCp₂}_{0,26} bestimmt (siehe dazu auch Tabelle 33).

4.1.4.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2H-NbSe₂

Dazu wurde ein schwarzes Plättchen von 2H-NbSe₂ der Größe 0,026 x 0,027 x 0,030 mm aus dem Ansatz JR 1495 ausgewählt und mit perfluoriertem Polyether auf MiTeGen Mikromounts auf ein Dreikreis-Diffraktometer der Firma BRUKER aufgebracht. Das Gerät war mit einer I μ S („Incoatec Microfocus Source“)-Röntgenquelle (Ag-Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,56087 \text{ \AA}$) ausgestattet. Als Monochromator und fokussierende Einheit diente eine Quazar-Montel-Optik. Als Detektor wurde ein APEX 2 CCD-Detektor eingesetzt. Insgesamt wurden 1620 Bilder in fünf ω -scans aufgenommen. Genauere Messparameter sind Tabelle 21 zu entnehmen.

Nr.	Detektorabstand (cm)	2θ (°)	ω (°)	φ (°)	Belichtungszeit (sec.)	ω -Schrittweite (°)	ω -sweep (°)
1	5	20	20	0	30	1	180
2	5	15	15	90	45	0,5	180
3	5	15	15	180	45	0,5	180
4	5	20	20	270	60	0,5	180
5	5	20	20	315	60	0,5	180

Tabelle 21. Messparameter der Einkristallmessung von 2H-NbSe₂.

Für die Einkristallmessung konnten nur verzwillingte Kristalle gefunden werden. In Abbildung 110 sind die rekonstruierten reziproken Ebenen von 2H-SnSe₂ aus den Beugungsbildern dargestellt. Aus der $hk0$ -Ebene kann man die Verzwillingung erkennen. Es handelt sich um eine Verdrehung um $\Delta\varepsilon = 3,8^\circ$ des Kristalls um die c -Achse.

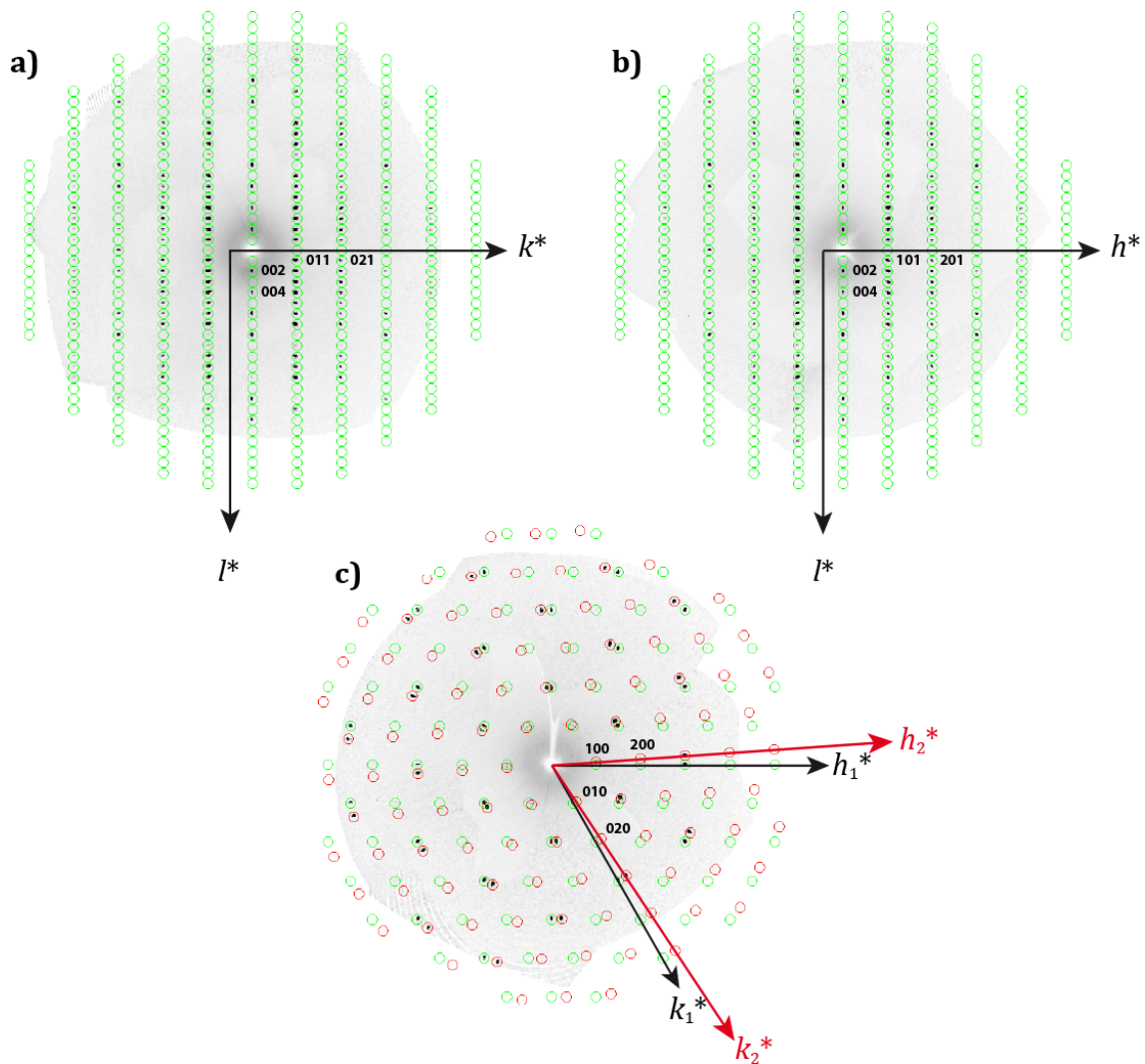


Abbildung 110. Reziproke Ebenen von 2H-NbSe₂ (JR1495): a) $0kl$ -, b) $h0l$ - und c) $hk0$ -Ebene mit den entsprechenden Vorhersagen der beiden Zwillings-Anteile (grüne und rote Kreise).

Zell-Bestimmung, -Verfeinerung und -Integration wurden für beide Domänen mit dem BRUKER Software-Packet SAINT durchgeführt [281]. Man erhält ein *hklF5*-file, das beide Domänen getrennt voneinander ausgibt. Dabei werden Reflexe der ersten Domäne mit einer „1“ gekennzeichnet, die der zweiten Domäne mit einer „2“. Reflexe, die beiden Domänen zugeordnet werden können, sind mit einer „-2“ gekennzeichnet. Ein Ausschnitt des *hklF5*-files ist in Abbildung 111 dargestellt.

0	1	1	1596.04	10.4741	2
0	1	1	1059.77	7.11749	1
-1	2	1	-0.0747	0.29214	2
-1	2	1	-0.2176	0.27782	1
0	2	1	869.386	7.20136	2
0	2	1	575.861	4.95688	1
-1	3	1	391.247	2.89638	1
-1	3	1	591.628	4.13737	2
-2	4	1	-0.2462	0.80903	1
-2	4	1	1.35575	0.82077	2
-1	4	1	304.572	2.98678	2
-1	4	1	203.747	2.35178	1
0	0	2	2479.44	40.4573	-2
0	0	2	2479.44	40.4573	1
0	1	2	1173.11	8.07381	1
0	1	2	1783.69	11.8367	2
-1	2	2	433.449	3.90338	1
-1	2	2	657.111	5.58913	2
0	2	2	1007.51	8.72335	2
0	2	2	663.720	5.73795	1
-1	3	2	445.002	3.22009	1
-1	3	2	676.274	4.66277	2

Abbildung 111. Ausschnitt aus dem *hkl*-file von NbSe₂. In der rechten Spalte ist die Zuordnung zu den beiden Domänen „1“ und „2“ zu erkennen. Reflexe, die nicht eindeutig zugeordnet werden können werden mit „-2“ beschriftet.

Für die Datenreduktion und eine empirische Absorptionskorrektur wurde das Programm TWINABS verwendet [288]. Aufgrund der systematischen Auslöschungen ergab sich im hexagonalen Kristallsystem die Raumgruppe $P6_3/mmc$. 4253 unabhängige Reflexe wurden mit einem internen Mittelungswert $R_{\text{int}}(F^2) = 0,0370$ zu 163 unabhängigen Reflexen reduziert. Die Strukturlösung wurde mit Hilfe des Programms SIR92 [283] aus einem *hklF4*-file mit direkten Methoden durchgeführt. Anschließend wurden mit SHELXL [284] für alle Atome, die Atompositionen und anisotropen Auslenkungsparameter frei gegen F^2 verfeinert. Der Domäne „1“ konnte ein Anteil von $\approx 40\%$ zugeordnet werden, der Domäne „2“ ein Anteil von $\approx 60\%$. Eine Übersicht der erhaltenen Kristall- und Verfeinerungsparameter ist in Tabelle 22 dargestellt.

Kristallparameter aus Einkristalldiffraktion	
Empirische Formel	NbSe ₂
Probe	JR1495
Gewicht pro Formeleinheit (g/mol)	250,83
Kristallform/-farbe	Plättchen, schwarz metallisch glänzend
Kristallgröße (mm)	0,026 x 0,027 x 0,030
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P6₃/mmc</i> (Int. Tab. Nr. 194)
<i>a</i> (Å)	3,44100(10)
<i>b</i> (Å)	3,44100
<i>c</i> (Å)	12,5333(8)
<i>V</i> (Å ³)	128,52(1)
<i>Z</i>	2
ρ (g/cm ³)	6,482
<i>F</i> (000)	218
μ_{Ag} (mm ⁻¹)	29,350

Parameter aus der Verfeinerung	
<i>R</i> _{1 all}	0,0122
<i>wR</i> _{2 all}	0,0262
GooF	1,244
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> _o > 4σ <i>F</i> _o)	0,0120
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> _o > 4σ <i>F</i> _o)	0,0261
Restelektronendichte (e/Å ³)	-0,629/ 0,137

Tabelle 22. Kristall- und Verfeinerungsparameter aus der Einkristalldiffraktion von 2H-NbSe₂ (JR1495)

4.1.4.2 Rietveld-Verfeinerung von 2H-NbSe₂

Für die durchgeführte Rietveld-Verfeinerung wurde 2H-NbSe₂ in einem Mörser gleichmäßig vermahlen. Die Probe wird mit Hilfe von GLISSEAL Laborfett zwischen zwei MYLAR-Folien (MYLAR Polyester Folie 6 µm) gespannt. Die Untersuchung der Probe erfolgte mit einem Guinier-Diffraktometer der Firma HUBER. Das Gerät ist mit einem Germanium-Monochromator nach Johansson ausgestattet und wird mit einer Röntgenröhre mit Mo-Anode ($\lambda(\text{K}_{\alpha 1}) = 0,71069 \text{ \AA}$) betrieben. Als Detektor dient eine Imaging Plate Guinier Camera G670 der Firma HUBER.

Eine Messung wurde 30 Minuten belichtet und 50-mal wiederholt. Die einzelnen Bilder wurden für die Untergrundreduktion aufsummiert. Die anschließende Verfeinerung wurde

mit der Software Jana2006 durchgeführt [87]. Die Parameter der Verfeinerung sind Tabelle 23 zu entnehmen.

Rietveld-Verfeinerung	
Empirische Formel	NbSe ₂
Probe	JR1496
Gewicht pro Formeleinheit (g/mol)	250,83
Kristallform/-farbe	hexagonale Plättchen, schwarz metallisch glänzend
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (Int. Tab. Nr. 194)
<i>a</i> (Å)	3,4446
<i>b</i> (Å)	3,4446
<i>c</i> (Å)	12,5471
Für die Verfeinerung berücksichtigter Bereich (2 Θ)	4,0° – 47,05°
# der Legendre Polynome	20
Parameter aus der Verfeinerung	
<i>R</i> _F	0,0502
<i>R</i> _p	0,0653
<i>wR</i> _p	0,1029
GooF	9,88
<i>U</i> _{iso} (Nb)	0,0156 Å ²
<i>U</i> _{iso} (Se)	0,0191 Å ²

Tabelle 23. Rietveld-Verfeinerung von 2H-NbSe₂ (JR1496) und die daraus erhaltenen Parameter.

4.2 SQUID Magnetometer

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Verbindungen in dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche SQUID Magnetometer (Superconducting QUantum Interference Device) verwendet. Die Darstellung der gewonnenen Daten erfolgt in SI-Einheiten.

4.2.1 SQUID-Magnetometer MPMS-7 von QUANTUM DESIGN

Für den Großteil der untersuchten Proben wurde ein MPMS 7 (Magnetic Properties Measurement System) der Firma QUANTUM DESIGN benutzt. Mit diesem Gerät können DC-Magnetisierungs-Messungen in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 400 K und in Magnetfeldern bis zu 7 T durchgeführt werden. Serienmäßig ist das Magnetometer mit einer KEPCO Stromquelle (KEPCO Modell JQE 6-45) ausgestattet ($I \leq 45$ A), die sowohl für hohe Magnetfelder bis zu $B = 7$ T (entspricht einem Strom von $I \approx 35$ A) als auch für kleine Magnetfelder unterhalb von $B_a < 1$ mT (entspricht einem Strom von $I \leq 100$ mA) ausgelegt ist. Die Genauigkeit der anzulegenden Magnetfelder ist abhängig von der Feldgröße. Der Hersteller gibt für Magnetfelder $B > 600$ mT eine maximale Abweichung von $\Delta B = \pm 0,2$ mT an, während bei Magnetfeldern unterhalb von $B = 600$ mT die Genauigkeit bei $\Delta B = \pm 0,02$ mT liegt. Zudem begrenzt die Software zur Steuerung des Magnetometers die kleinstmögliche Schrittweite auf $\Delta B = 0,015$ mT [289]. Einen Überblick gibt Tabelle 24.

Feldbereich	Genauigkeit	Mode
$600 \text{ mT} < B < 7 \text{ T}$	$\pm 0,2 \text{ mT}$	Hi-Res.
$B < 600 \text{ mT}$	$\pm 0,02 \text{ mT}$	Hi-Res.

Tabelle 24. Genauigkeit der externen Magnetfelder für verschiedene Magnetfeld-Bereiche [290].

Bei kleinen Feldern unterhalb von $B_a = 0,2$ mT beträgt die Differenz zum gewünschten Feld $\Delta B = 0,02$ mT und entspricht damit einer Abweichung von mindestens 10 % des angelegten äußeren Magnetfeldes, was für stark pinnende Proben eine limitierende Größe darstellt.

Das DC-Messverfahren selber besteht darin, die Probe in einem homogenen Magnetfeld durch die Aufnehmerspulen zu führen, die wiederum die induzierte Spannung an den SQUID-Sensor weiterleitet. Dieser Aufbau ist schematisch in Abbildung 112 dargestellt.

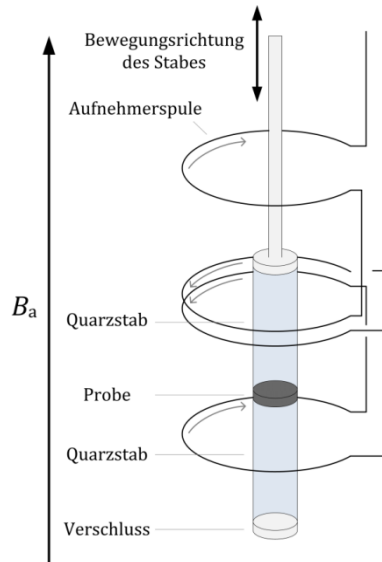


Abbildung 112. Innerer Aufbau eines SQUID-Magnetometers vom Typ MPMS-7 von QUANTUM DESIGN. Zur Messung wird die Probe mittels Probenhalter (hier aus Quarz) durch die Aufnehmerspulen in einem homogenen Magnetfeld geführt.

Bei Messungen in sehr kleinen Magnetfeldern ($B < 0,5$ mT) spielt dabei die Homogenität des supraleitenden Magneten eine entscheidende Rolle. In Abbildung 113 ist ein typisches Magnetfeldprofil des SQUID-Magnetometers MPMS-7 dargestellt. Dieses Profil wurde mit einer induktiven Messsonde von QUANTUM DESIGN in einem äußeren Magnetfeld von $B = 0,1$ mT aufgenommen. Laut Hersteller ist diese Messsonde für Magnetfelder bis zu $B = 1$ mT und einer Genauigkeit von $\Delta B = \pm 0,001$ mT geeignet [291]. Bei einer Magnetisierungsmessung wird die eingebaute Probe durch einen 4 cm langen Messbereich hindurch geführt. Man erkennt deutlich an den Enden des Messbereichs Abweichungen vom eigentlichen Soll-Magnetfeld von $B = 0,1$ mT, die bis zu $\Delta B = 0,009$ mT betragen können (entspricht $\Delta B = 9\%$).

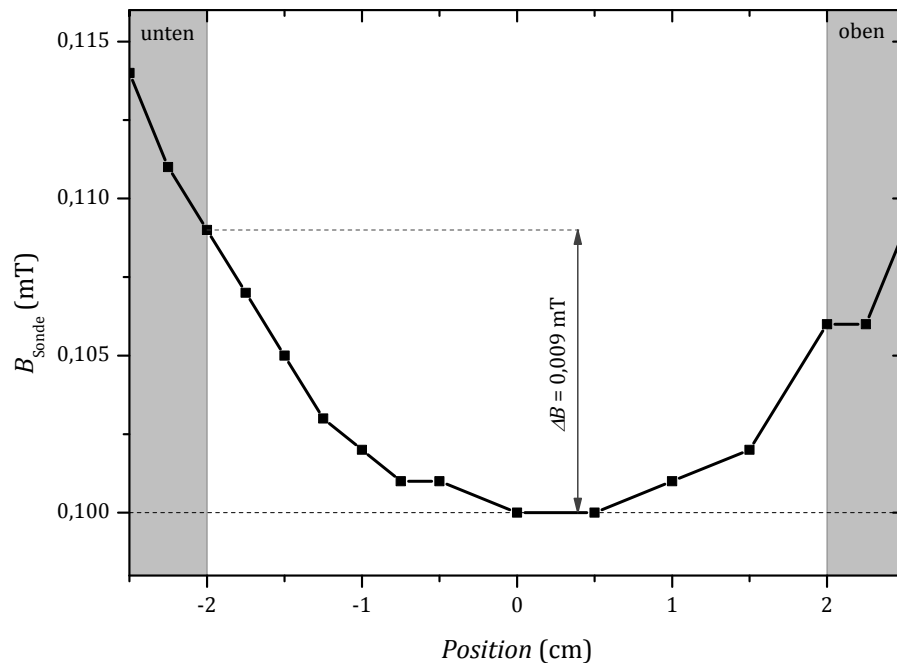


Abbildung 113. Magnetfeldprofil des SQUID-Magnetometers MPMS-7 im Messbereich über 4 cm. Das Zielmagnetfeld beträgt $B = 0,1$ mT.

4.2.2 SQUID-Magnetometer in einer stationären Betriebsweise

Gerade für Untersuchungen der Sprungtemperatur von supraleitenden Materialien eignet sich ein stationäres SQUID-Magnetometer. Am Lehrstuhl von Prof. Dr. Hilbert v. Löhneysen in Karlsruhe konnten einige Vergleichsmessungen in einem solchen System durchgeführt werden. Der Aufbau des Gerätes wurde bereits von Vandervoort *et al.* [292] beschrieben. Hier soll hauptsächlich auf den Unterschied zum SQUID-Magnetometer MPMS-7 von QUANTUM DESIGN eingegangen werden. In Abbildung 114 ist ein schematischer Aufbau der Messkammer im Inneren des Gerätes gezeigt.

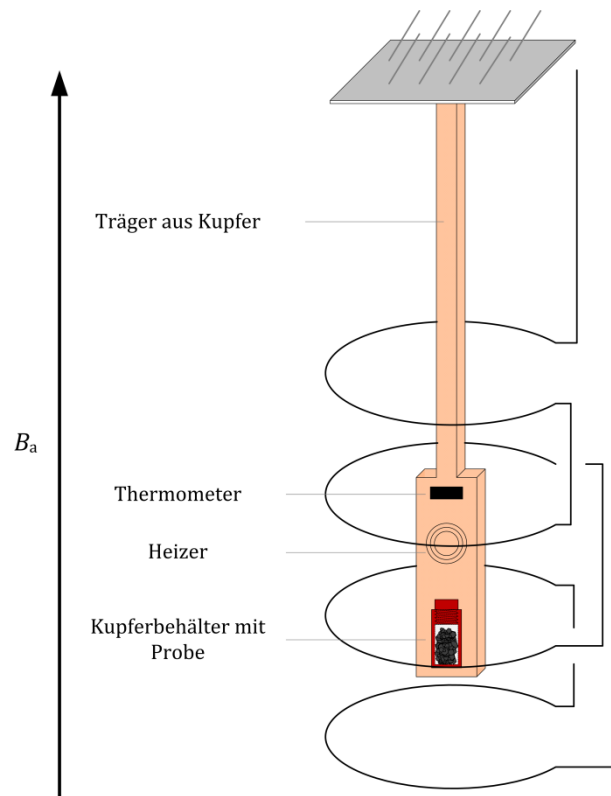


Abbildung 114. Stationäres SQUID-Magnetometer nach [292].

Für die Messung wird die Probe in speziell aus OFHC-Kupfer (OFHC steht für engl. **O**xygen **F**ree **H**igh **C**onductivity **C**opper) angefertigte Behälter (siehe dazu Abbildung 115) in einer Argonbox eingefüllt.

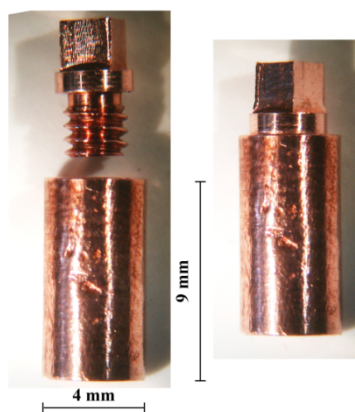


Abbildung 115. Probenbehälter aus OFHC-Kupfer für die Messungen an einem stationären SQUID-Magnetometer.

Der Behälter kann mittels APIEZON-N-Fett, das auf das Gewinde aufgebracht wird, luftdicht abgeschlossen und auf den Kupferträger aufgebracht werden. Mit diesem Träger wird die Probe unter die Aufnehmerspulen gebracht. Der wesentliche Unterschied im Aufbau zu dem in Kapitel 4.2.1 dargestellten SQUID-Magnetometer MPMS-7 von QUANTUM DESIGN besteht im Meßverfahren. Während im MPMS-7-Gerät die Probe durch die Aufnehmerspulen gleichmäßig (dc-mode) hindurch geführt wird, bringt man in einem stationär betriebenen SQUID die Probe unter eine Aufnehmerspule und belässt sie an diesem Ort stationär während der gesamten Messung. Das in die Aufnehmerspule induzierte Messsignal hat dann einen rein intrinsischen Ursprung (reine Änderung des magnetischen Moments in der Probe), während bei einer dc-Messung zusätzlich durch die Bewegung ein Signal induziert wird. Dabei ist bei einer stationären Messung die Auflösung um einen Faktor ≈ 100 bis ≈ 1000 geringer als bei einer dc-Messung. Zudem verfügt das verwendete Gerät über eine μ -Metall Abschirmung, die vor Beginn der Messungen auf ihre Funktionalität hin überprüft wurde. In Abbildung 116 ist das erhaltene Feldprofil dargestellt.

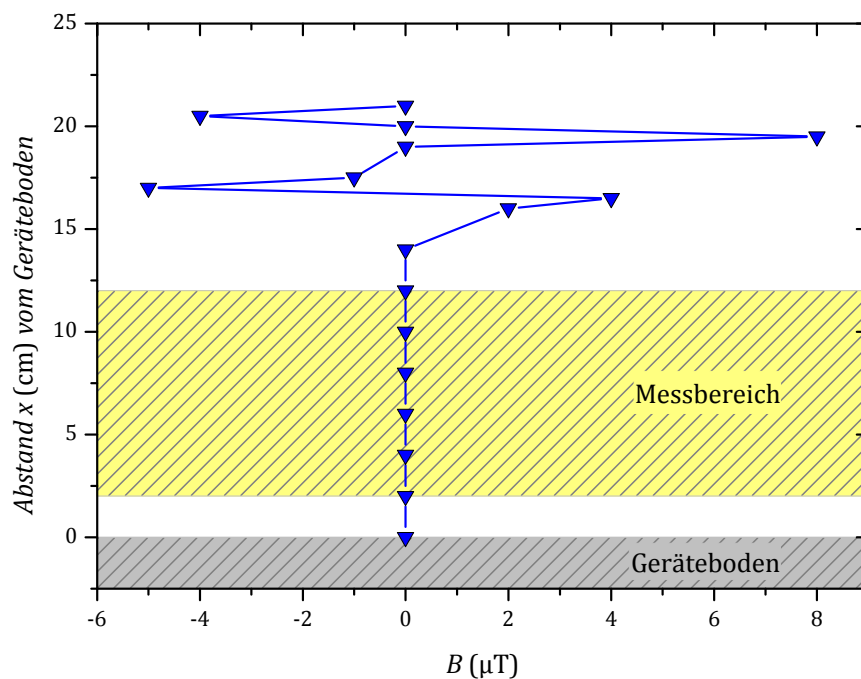


Abbildung 116. Homogenitätsbereich des stationären SQUID-Magnetometers ohne angelegtes äußeres Magnetfeld. Der Feldgradient wurde mit der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Messsonde bestimmt.

Man erkennt eine nahezu perfekte Abschirmung des Innenraumes des SQUID-Magnetometers über den gesamten Messbereich. Die Messsonde kann Magnetfelder mit einer Genauigkeit von $\Delta B = \pm 0,5 \mu\text{T}$ bestimmen. Ein weiterer Vorteil des hier vorgestellten Magnetometers ist der normalleitende Magnet. Im Gegensatz zu einem supraleitenden Magneten hat man hier nicht das Problem von Restmagnetfeldern, die nur durch Quenchen aus dem Magneten entfernt werden können. Im Gegensatz zum kommerziell erhältlichen Gerät MPMS-7 (Messbereich zwischen $1,8 < T < 400 \text{ K}$), kann man bei diesem System in einem Temperaturbereich zwischen $T = 4 \text{ K}$ und $T = 100 \text{ K}$ Messungen durchführen. Dieser Temperaturbereich reicht jedoch aus, um das Vorzeichen der Magnetisierung unterhalb von T_c zu bestimmen ($T_c \approx 5\text{-}6 \text{ K}$).

4.2.3 SQUID-Magnetometer MPMS S-VSM von QUANTUM DESIGN

Zur Bestimmung des Peak-Effektes an $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ wurde ein MPMS SQUID-VSM (**M**agnetic **P**roperties **M**asurement **S**ystem - **S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice - **V**ibrating **S**ample **M**agnetometer) von QUANTUM DESIGN mit AC-Option verwendet. Das Messgerät stellt eine neue Generation von kommerziellen SQUID-Magnetometern dar, was die Vorzüge eines SQUID's (Präzision bzw. Empfindlichkeit) mit denen der VSM-Technik (Geschwindigkeit) kombiniert. Zusätzlich ist das Gerät mit einer AC-Option ausgestattet, die es erlaubt, zeitabhängige Effekte zu messen. Dabei wird die Probe von einem kleinen Wechselmagnetfeld angeregt, das von einem DC-Magnetfeld überlagert ist. Dies erlaubt Messungen ohne Bewegung der Probe in höchster Präzision und hoher Geschwindigkeit. Alle Messungen wurden von Dr. Michael Baenitz am MPI Dresden durchgeführt.

4.2.4 TinyBee-Option für das SQUID-Magnetometer MPMS 7

Um die minimale Schrittweite beim Einstellen des Feldes zu reduzieren und die Genauigkeit des äußeren Magnetfeldes (hier mit B_a bezeichnet) zu erhöhen, wurde die serienmäßig eingebaute KEPCO-Stromquelle durch eine externe Stromquelle höherer Präzision (bei kleinen Strömen) ersetzt [25; 26]. Dies geschah in Zusammenarbeit mit Dipl. Phys. Manuel Presnitz und wurde mit „TinyBee“ bezeichnet. Es wurde ein KETHLEY Modell 224 benutzt um Ströme bis zu $I \leq 100 \text{ mA}$ (entspricht einem maximalen Feld von $B_a = 20 \text{ mT}$) anzulegen. Die externe Stromquelle wird mittels IEEE-488 Schnittstelle gesteuert und kann über die EDC-Option (**E**xternal **D**evice **C**ontrol) der *MultiVu* Software bedient werden. Dazu wurde

von Dipl. Phys. Manuel Presnitz eine Bedien-Software geschrieben, die automatisch für den Klein-Feld-Bereich ($B_a < 20$ mT) die externe Stromquelle verwendet und im Hoch-Feld-Bereich ($B_a > 20$ mT) die herkömmliche KEPCO-Stromquelle benutzt [25; 26]. Diese Software ist voll in das MultiVu-Programm integriert. Mit dieser Option ist es möglich, externe Felder mit einer Schrittweite von $\Delta B = 5$ μ T reproduzierbar anzufahren.

Zur Überprüfung der TinyBee-Option wurde hochreines Blei (99,9999 %, Strem Chemicals) verwendet, das in Form einer Kugel vorlag (man erhält damit einen Entmagnetisierungsfaktor von $N = 1/3$). Diese Bleikugel wurde in einen Strohhalm eingebaut und im supraleitenden Zustand bei $T = 2$ K gemessen ($T_c = 7,2$ K). Für jedes Testfeld wurden zehn Datenpunkte aufgenommen, für die das Feld jeweils ein- und ausgefahren wurde. In Abbildung 117 sind die erhaltenen Suszeptibilitäten aufgetragen.

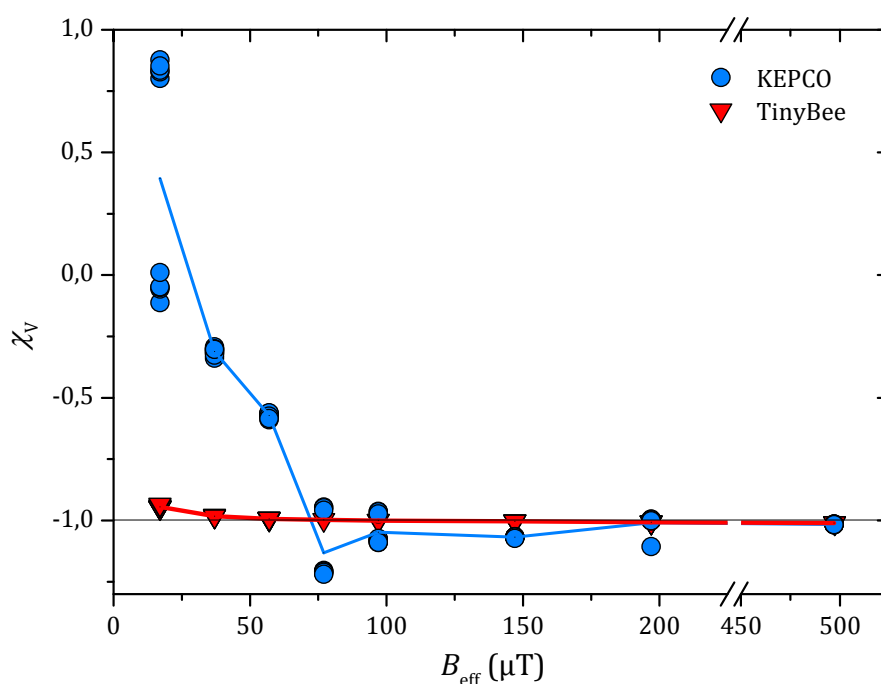


Abbildung 117. Volumenssuszeptibilität von Blei in verschiedenen äußeren Magnetfeldern, die mittels KEPCO und TinyBee-Option angelegt wurden.

Da Blei ein Typ-I-Supraleiter ist (kein Pinning etc.), zeigt dieser unterhalb der Sprungtemperatur T_c ideales diamagnetisches Verhalten. Man erwartet eine Volumenssuszeptibilität von $\chi_v(\text{SI}) = -1$. Mit

$$\chi_v = (1 - N) \frac{\rho}{m B_a} M_p \quad (4.3)$$

kann man mit der Volumenssuszeptibilität $\chi_v = -1$, der Masse m und der Dichte $\rho = 11,342 \text{ g/cm}^3$ über die Magnetisierung der Probe M_p in der oben genannten Messung das angelegte äußere Magnetfeld B_a berechnen. Somit gibt B_a einen über die Magnetisierung von Blei berechneten Wert des Magnetfeldes an. In Tabelle 25 sind die erhaltenen Magnetfelder und die dazu gehörigen relativen Fehler im Vergleich zwischen TinyBee und der KEPCO-Stromquelle dargestellt. Die erhaltenen Fehler sind in Abbildung 118 graphisch dargestellt.

$B_{\text{app}} (\mu\text{T})$	$B_{\text{eff}} (\mu\text{T})$	$B_a (\mu\text{T})$	TinyBee		$B_a (\mu\text{T})$	MPMS-7 mit KEPCO	
			rel. Fehler (%)	RSA (%)		rel. Fehler (%)	RSA (%)
-40	17	16,1	(-)5,3	0,50	-6,7	(-)139	113
-20	37	36,4	(-)1,9	0,09	11,5	(-)69	4,1
0,0	57	56,5	(-)0,7	0,10	32,6	(-)43	1,5
20	77	76,7	(-)0,3	0,01	87,2	13	11
40	97	97,3	0,1	0,03	102	4,8	5,1
90	147	148	0,4	0,03	157	6,8	0,24
140	197	198	0,7	0,02	199	1,0	3,2
440	497	502	1,0	0,04	505	1,6	0,14

Tabelle 25. Der aus der Magnetisierung von Pb erhaltene Wert des Feldes B_a im Vergleich zum effektiven Magnetfeld B_{eff} . Die relativen Fehler erhält man mit $(B_a/B_{\text{eff}}-1)*100$. Die relative Standardabweichung RSA erhält man aus dem Quotienten Standardabweichung σ und dem Mittelwert MW mit $RSA = \sigma / MW$.

Das effektive Magnetfeld B_{eff} ergibt sich aus der Kompensation des noch verbleibenden Restmagnetfeldes im supraleitenden Magneten ($B_{\text{Mag.}}$), dem nicht abgeschirmten Erdmagnetfeld (B_{Erde}) und dem angelegten Gegenfeld (B_{app}) zu

$$B = B_{\text{eff}} = B_{\text{app}} + \underbrace{B_{\text{Erde}} + B_{\text{Mag}}}_{B_{\text{Rest}}} \quad (4.4)$$

In den Auswertungen der magnetischen Messungen wird das effektive Magnetfeld B_{eff} auch mit B bezeichnet.

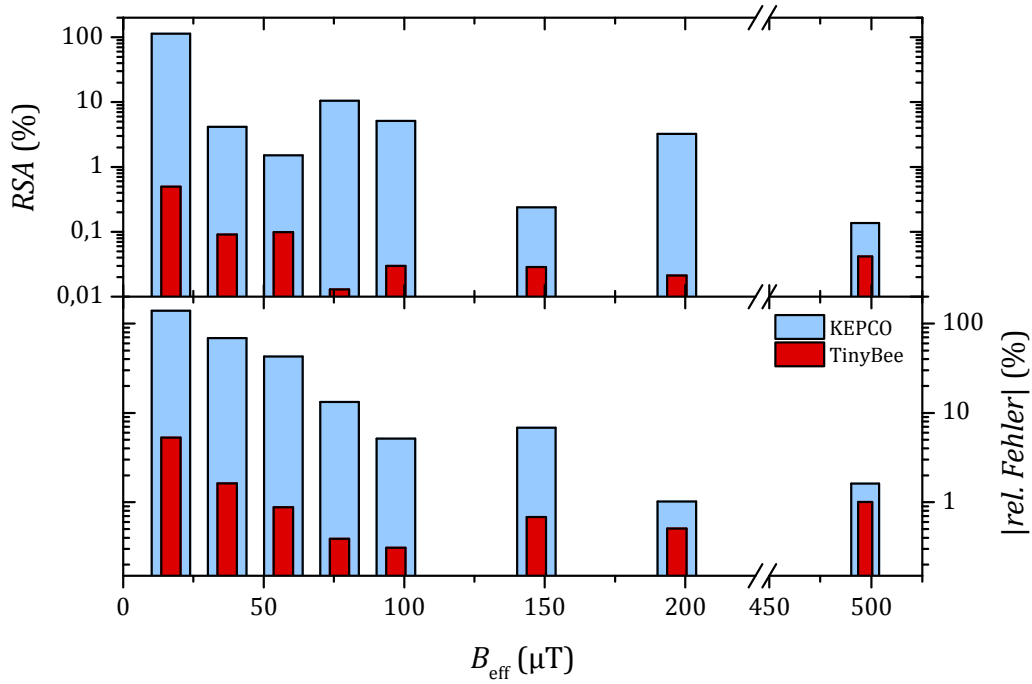


Abbildung 118. Relative Standardabweichung (RSA) oben und relativer Fehler in Abhängigkeit des angelegten effektiven Magnetfeld B_{eff} des MPMS-7 und TinyBee im Vergleich.

Die Summe aus B_{Erde} und B_{Mag} wurde mittels einer induktiven Messsonde von QUANTUM DESIGN bestimmt. Laut Hersteller ist diese Messsonde für Magnetfelder bis zu $B_{\text{eff}} = \pm 1 \text{ mT}$ und einer Genauigkeit von $\Delta B = \pm 1 \text{ } \mu\text{T}$ geeicht [291]. Darüber hinaus wurde die Genauigkeit der Messsonde mit einer normalleitenden Spule auf ihre Genauigkeit hin überprüft. Dazu wurde eine Spule mit einem Kupferdraht von $\varnothing = 0,10 \text{ mm}$ mit $n = 1300$ Wicklungen auf eine Länge von $l = 15,426 \text{ cm}$ gewickelt (siehe Abbildung 119).



Abbildung 119. Normalleitende Kupferspule zur Validierung der Kalibration der induktiven Messsonde.

Mit Hilfe der Umrechnung

$$H[mT] = \frac{nI}{l} = \frac{1300}{0,15426m} \cdot \frac{4\pi}{1000} \cdot I[A] = 10,59 \left[\frac{A}{m} \right] \cdot I \quad (4.5)$$

kann man den elektrischen Strom in das benötigte Magnetfeld transformieren (siehe auch Tabelle 26). Als Stromquelle wurde ein KETHLEY Modell 224 benutzt. Es konnten keine Abweichungen zu den Herstellerangaben gefunden werden.

angelegter Strom (mA)	erzieltes Magnetfeld (mT)
9,443	0,10
18,886	0,20
47,214	0,50
94,428	1,00

Tabelle 26. An eine normalleitende Kupferspule angelegte elektrische Ströme und die daraus resultierenden Magnetfelder.

Um auch den Wechselbereich der beiden Stromquellen TinyBee und KEPCO bei $B_{\text{eff}} = 20 \text{ mT}$ zu untersuchen, wurde der Übergang mit der Bleiprobe validiert.

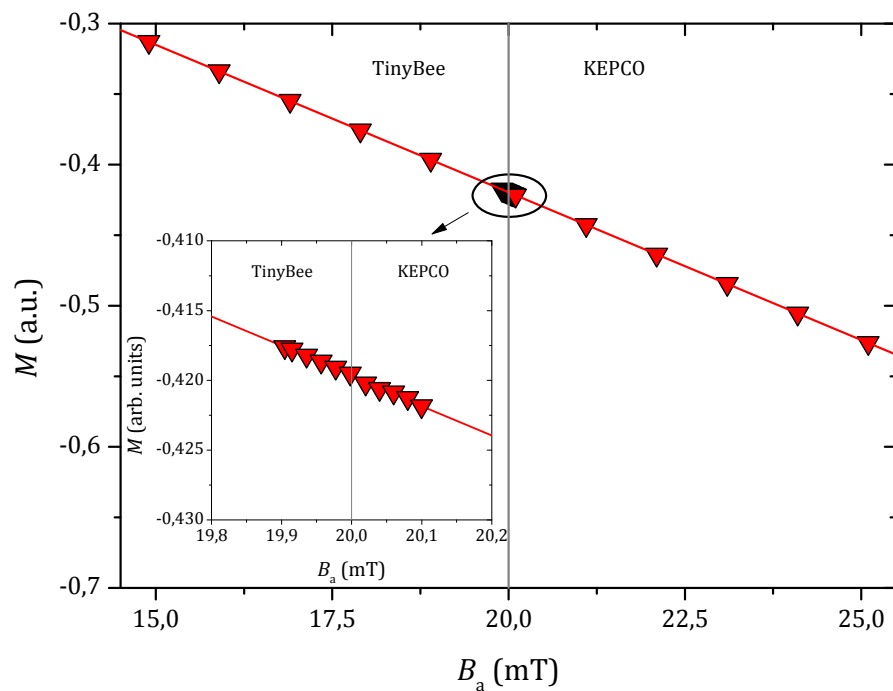


Abbildung 120. Magnetisierung im Übergangsbereich bei $B = 20$ mT der TinyBee (für $B < 20$ mT) und der KEPCO-Option ($B \geq 20$ mT). Im Insert ist eine Vergrößerung des Übergangsbereiches um $B = 20$ mT zu sehen.

Abschließend wurde die „Performance“ der TinyBee-Applikation mit Standard-Geräten verschiedener Hersteller verglichen. Dazu wurde der niederdimensionale Supraleiter Sc_3CoC_4 in unterschiedlichen Geräten gemessen und die Genauigkeit verglichen [151; 25]. Die erhaltenen feldabhängigen Magnetisierungskurven sind in Abbildung 121 zu sehen.

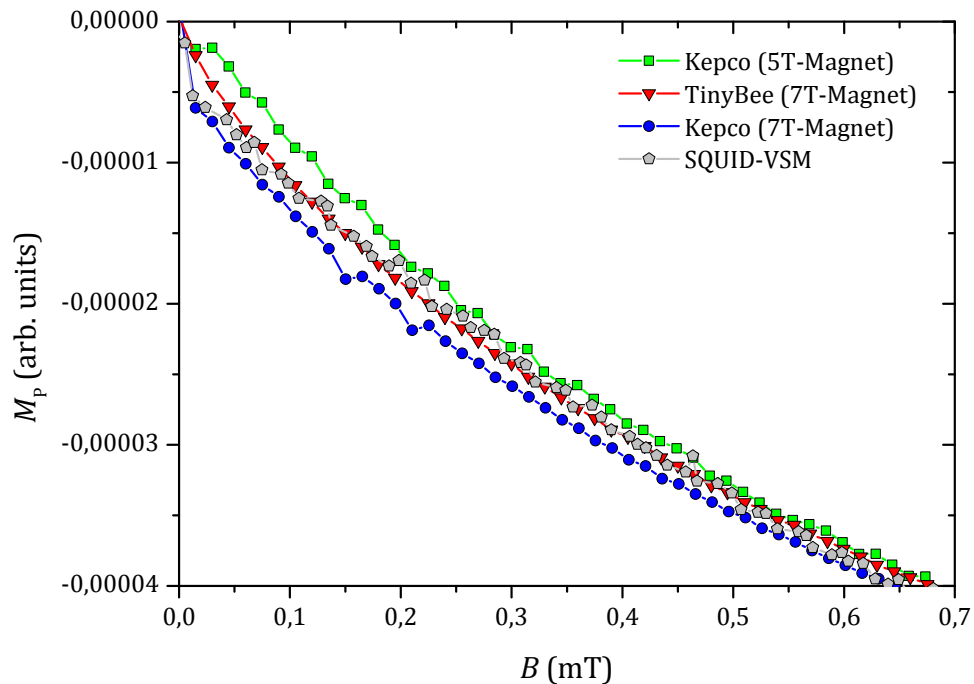


Abbildung 121. Magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessung von Sc_3CoC_4 in verschiedenen Geräten in sehr kleinen Feldern bis zu $B_a < 0,7$ mT.

Diskussion:

Aus Abbildung 121 ist deutlich zu erkennen, dass die KEPCO-Stromquelle bei sehr kleinen Feldern unter $B < 0,5$ mT massive Abweichungen vom Soll-Wert zeigt und kaum reproduzierbare Ergebnisse zulässt. Gerade in supraleitenden Proben, ist es mit dem hier vorgestellten Geräte-Setup fast nicht möglich, im korrekten Nullfeld die Probe auf tiefe Temperaturen unterhalb von T_c abzukühlen und eine zfc-Messung durchzuführen. Bei der Einstellung des Nullfeldes sind zwei verschiedene Szenarien denkbar. Das restliche Magnetfeld B_{Rest} (siehe dazu auch Gleichung(4.4)) wird zu stark (Überkompensation) oder zu wenig durch das angelegte äußere Magnetfeld ausgeglichen. Diese beiden Möglichkeiten sollen nun im Folgenden diskutiert werden.

a) Das Rest-Magnetfeld wird zu stark ausgeglichen (Überkompensation):

Um das entsprechende Nullfeld für eine zfc-Messung einzustellen, wird bei Raumtemperatur mittels induktiver Messsonde das i.d.R. positive Restmagnetfeld

B_{Rest} gemessen und mit einem entsprechenden Gegenfeld $B_{\text{app}} < 0$ idealerweise auf $B_{\text{eff}} = 0$ kompensiert. Es gilt somit $B_{\text{eff}} = 0 = B_{\text{Rest}} + B_{\text{app}}$. Die Probe wird nun auf $T < T_c$ abgekühlt. Bei $T_1 < T_c$ wird ein geringes Magnetfeld angelegt und die Probe kann zu höheren Temperaturen gemessen werden. Dies entspricht dem Zyklus in Abbildung 122a). Da die induktive Messsonde nicht bei tiefen Temperaturen einsetzbar ist, kann das Restmagnetfeld B_{Rest} nur bei Raumtemperatur bestimmt werden und wird daher bei weiteren Messungen als konstant angesehen. Bei einem weiteren Messzyklus (zfc-fc) kann das 0-Feld daher nicht kontrolliert werden und es kann als wahrscheinlich angesehen werden, dass durch die große Ungenauigkeit der KEPCO-Stromquelle das 0-Feld nicht exakt $B_{\text{eff}} = 0$ ist. Denkbar ist, dass das effektive Magnetfeld $B_{\text{eff}} < 0$ ist, wenn das äußere Magnetfeld zur Kompensation zu groß gewählt wurde. Nach dem Abkühlvorgang auf T_1 wird ein kleines äußeres Magnetfeld B_1 angelegt. Gilt nun $B_1 < B_{\text{app}} + B_{\text{Rest}}$, so wird die Messung zu höheren Temperaturen in einem effektiv negativen Magnetfeld durchgeführt, was ein um $y = 0$ gespiegeltes Signal im SUQID liefert (hier im Fall eines Supraleiters positiv). Dieses Verhalten ist in Abbildung 122b) schematisch dargestellt.

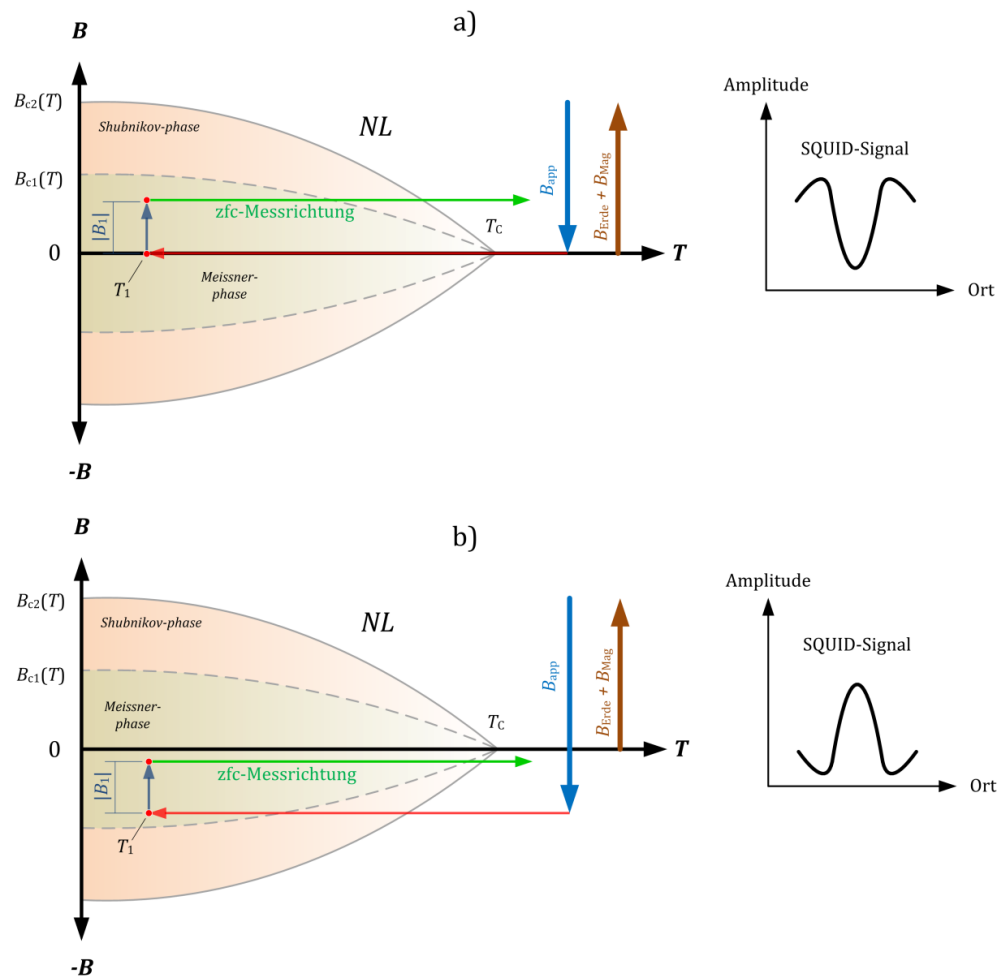


Abbildung 122. a) Angestrebte Kompensation des Rest-Magnetfeldes und das dazugehörige SQUID-Signal eines Supraleiters und b) die Auswirkungen einer Überkompensation des noch vorhandenen Magnetfeldes B_{Erde} und B_{Mag} im Vergleich.

b) Das Rest-Magnetfeld wird zu wenig ausgeglichen (Unterkompensation):

Dies ist möglich, wenn das vorhandene Rest-Magnetfeld B_{Rest} mit einem zu geringen Gegenfeld B_{app} kompensiert wird. In diesem Fall kann beim Abkühlen im vermeintlichen Nullfeld bis zur Temperatur T_1 magnetischer Fluss in die Probe eindringen, der dann nach Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B_1 bei einer Messung zu höheren Temperaturen frei wird und ebenfalls eine positive Magnetisierung zeigt. Dieses Szenario ist in Abbildung 123 schematisch dargestellt.

Voraussetzung für das Auftreten ist, dass die Probe bereits bei sehr kleinen Magnetfeldern Pinning-Verhalten zeigt.

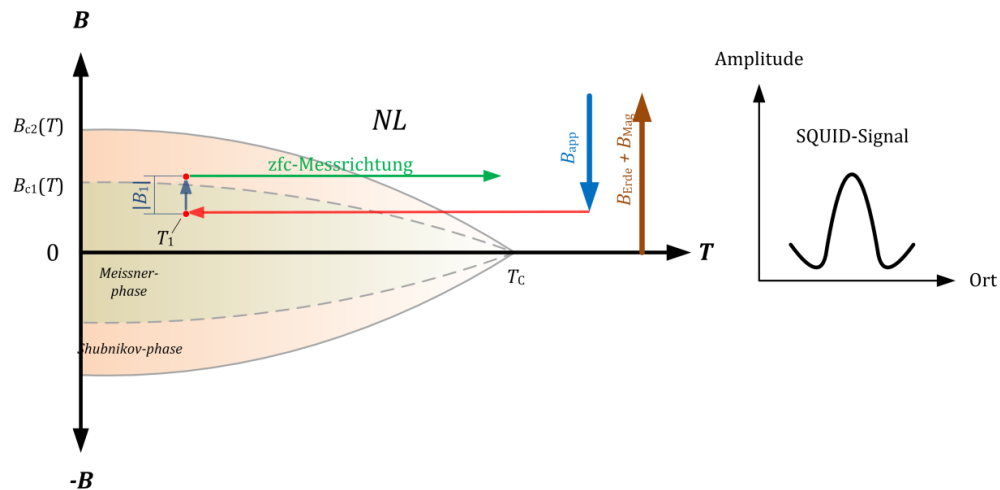


Abbildung 123. Bereits bei kleinen Feldern kann in stark pinnenden Supraleitern Fluss eindringen und bei Messungen zu höheren Temperaturen in Form einer positiven Magnetisierung frei werden.

Durch die Verwendung der TinyBee-Option reduziert sich der Fehler bei kleinen Magnetfeldern um ca. zwei Größenordnungen (siehe dazu Tabelle 25). Mit diesem Umbau ist es möglich, Magnetfelder unterhalb von $B \leq 0,05$ mT mit einer Genauigkeit von $\Delta B = \pm 2,5$ μ T einzustellen.

In Abbildung 121 ist deutlich zu sehen, dass man mit der TinyBee-Option einen glatteren und gleichmäßigeren Magnetisierungsverlauf erhält, als dies mit anderen kommerziell erhältlichen Geräten möglich ist. Zum Vergleich stand zum einen ein MPMS-5, ein MPMS-7 und ein SQUID-VSM. In allen Geräten wurde Sc_3CoC_4 feldabhängig in einem äußeren Magnetfeld zwischen $B = 0$ T und $B = 1$ mT gemessen. Die Feldeinstellung erfolgte in den MPMS-Geräten in der „No-Overshoot“ Methode und in der höchstmöglichen Auflösungseinstellung – dem „HiRes“-Mode. Die Schrittweite betrug $\Delta B = 0,015$ mT. Zwischen den beiden MPMS-Geräten von QUANTUM DESIGN, ausgestattet mit einem 5 T Magneten und einem 7 T Magneten, kann man im Kurvenverlauf in Abbildung 121 keinen wesentlichen Unterschied feststellen. In Feldern oberhalb von $B \geq 2,5$ T erhält man einen glatten und gleichförmigen Magnetisierungsverlauf. Bei Feldern unterhalb von $B \leq 2,5$ T kann man eine deutlich größere Streuung der Messwerte in beiden Geräten feststellen. Die

Größe des Magneten, ob 5 Tesla oder 7 Tesla scheint also keinen wesentlichen Unterschied bei kleinen Magnetfeldern ($B \leq 1 \text{ mT}$) zu machen. Offensichtlich ist die Einstellungsgenauigkeit des angelegten Magnetfeldes im Wesentlichen von der Stromquelle abhängig.

Die SQUID-VSM Messung, die in diesem Vergleich gezeigt ist, entstand am MPI für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden und wurde durch Dr. Michael Baenitz durchgeführt. Dazu wurde der „sweep“-Modus des Gerätes verwendet. Die Schrittweite wurde bei $\Delta B = 0,015 \text{ mT}$ belassen. Obwohl das SQUID-VSM prinzipiell eine um Faktor ≈ 100 höhere Auflösung als die MPMS-Geräte besitzt, zeigt die Messkurve in Abbildung 121 einen deutlich ungleichmäßigeren Verlauf. Dieser lässt sich auf den angewendeten „sweep“-Modus zurückführen.

Die besten Messergebnisse (glatte, gleichmäßige Kurvenform) lassen sich durch die TinyBee-Option erzielen. Keines der Vergleichsgeräte konnte nur annähernd die Qualität und Reproduzierbarkeit dieser Option bei kleinen Feldern unterhalb von $B \leq 0,25 \text{ mT}$ bestätigen. Erwartungsgemäß liefert der „sweep“-Modus ungleichmäßigere Resultate als die „No-Overshoot“ Methode. Die Qualität liegt im Wesentlichen an der Genauigkeit der Stromquelle, die für den Magneten verwendet wird. Nachdem die KEPCO-Stromquelle auch in der Lage sein muss, Magnetfelder bis zu $B = 7 \text{ T}$ (entspricht einem Strom von bis zu $I \approx 35 \text{ A}$) zu fahren, ist es nachvollziehbar, dass sie für sehr kleine Felder unterhalb von $B = 0,25 \text{ mT}$ (entspricht einem Strom von $I \leq 1,2 \text{ mA}$) eine zu geringe Genauigkeit aufweist. Diese Schwierigkeiten konnten mit der TinyBee-Option deutlich reduziert werden.

4.2.5 Probenpräparation für die SQUID-Magnetometrie

Die Proben wurden in einer Argonbox auf verschiedene Weise präpariert:

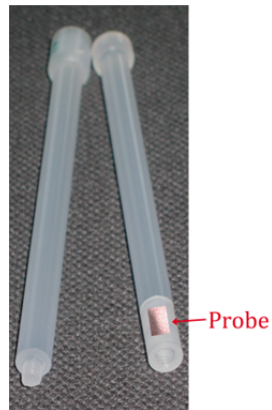


Abbildung 124. Zweiteiliger Stab aus Kelf für pulverförmige Proben.

Pulverförmige Proben wurden mittels eines Kelf-Stab (Abbildung 124) oder in einem Strohhalm zwischen zwei Quarzstäben (mit definiertem Untergrund) gemessen (siehe dazu auch Abbildung 125a)).

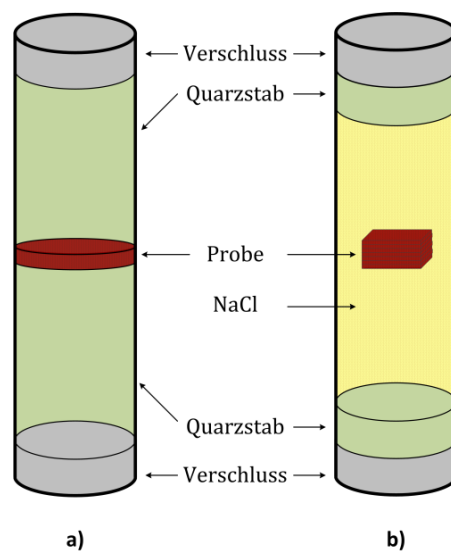


Abbildung 125. Strohhälme gefüllt mit a) zwei Quarzstäben für pulverförmige Proben und b) Füllung mit zwei kurzen Quarzstäben und NaCl-Salz als Füllmaterial für plättchenförmige oder einkristalline Proben.

Plättchenförmige Einkristalle wurden in einen mit NaCl-Salz (ALFA AESAR, Puratronic 99,999 %) befüllten Strohhalm eingebaut (Abbildung 125b)). Das Salz hat den Vorteil, dass die Probe sehr einfach in beliebiger Orientierung ausgerichtet werden kann und einen vernachlässigbaren Untergrund liefert. Ebenfalls wurden auf diese Weise die Proben für die Hochtemperatur SQUID-Messungen präpariert. Jedoch wurde anstelle eines Strohhalmes ein Quarzröhrchen (mit ca. 3 mm Durchmesser) verwendet.

Vor jeder Messung wurde der supraleitende Magnet des SQUID-Magnetometers MPMS-7 gequenchet. An einer am Magneten angebrachten Heizung wurde eine Wechselspannung von $U = 40 \text{ V}$ angelegt. Die Spannung wurde so lange gehalten, bis an der Helium-Rückleitung eine deutliche Abkühlung zu spüren war (ebenfalls sichtbar am Helium-Durchfluss). Erst dann kann man davon ausgehen, dass eine nötige Erwärmung des Magneten stattgefunden hat. Da das SQUID-Magnetometer über keine Abschirmung verfügt, bleibt ein gewisses Rest-Magnetfeld von ca. 0,05 – 0,1 mT im Magneten erhalten. Dieses Feld wird mit einem Gegenfeld auf ein effektives Nullfeld korrigiert. Alle Felder werden mit der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Gaussonde gemessen. Erst wenn ein effektives Nullfeld erreicht ist, wird die Probe eingebaut und der Messzyklus gestartet.

4.2.6 Bestimmung des unteren kritischen Feldes B_{c1}

Aus der Neukurve von magnetfeldabhängigen Magnetisierungsmessungen kann man mittels einer linearen Anpassung der ersten sechs aufgenommenen Messpunkte und deren Abweichung vom geraden Verlauf, das untere kritische Feld B_{c1} bestimmen. Dabei wird in dieser Arbeit stets der Punkt als B_{c1} definiert, dessen Magnetisierungswert 2,5 % von der linearen Anpassung abweicht. In Abbildung 126a) ist beispielhaft eine Neukurve von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ mit der dazugehörigen linearen Fit der ersten sechs aufgenommenen Messpunkte gezeigt. Zudem ist in Abbildung 126b) die prozentuale Abweichung der Neukurve zur linearen Anpassung gezeigt, die sich durch

$$\text{Abweichung (\%)} = \frac{M_{\text{Messpunkt}} - M_{\text{linearer Fit}}}{M_{\text{Messpunkt}}} * 100 \quad (4.6)$$

berechnen lässt.

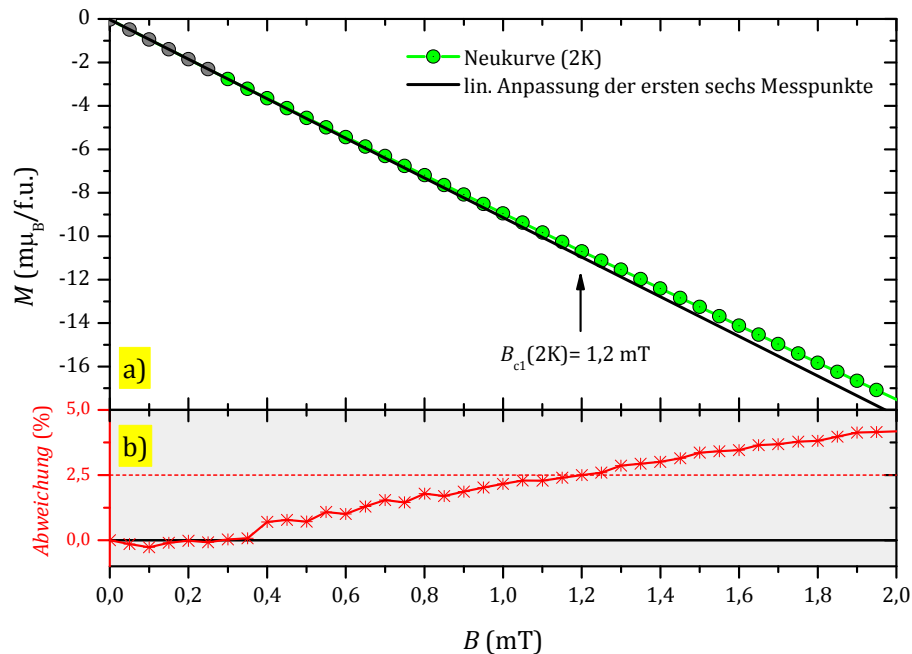


Abbildung 126. a) Neukurve einer magnetfeldabhängigen Magnetisierungsmessung von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ (JR1566) und b) die dazugehörige prozentuale Abweichung der Magnetisierung zur linearen Anpassung.

4.2.7 Die Auswirkungen des Entmagnetisierungsfaktors

Eine weitere Schwierigkeit bei der Bestimmung des kritischen Feldes B_{cl} besteht in der Berücksichtigung des Entmagnetisierungsfaktors. Dabei verursacht die Verdrängung des äußeren Magnetfeldes aus dem Inneren der Probe eine effektive Magnetfeldverstärkung entlang der Tangentialebene der Probe. Die Erhöhung des Magnetfeldes an der Probenoberfläche ist ein rein geometrischer Effekt und kann durch den Entmagnetisierungsfaktor berücksichtigt werden [251]. Dieser lässt sich für einfache Geometrien berechnen (z.B. für eine Kugel: $N = 1/3$ [293] oder Zylinder: $N \approx 1/2$ [294]), wenn man davon ausgeht, dass die Probe völlig homogen ist und eine ideale Geometrie besitzt. In der Realität findet man solche Proben nur sehr selten. Weder eine absolute Homogenität, noch eine ideale Geometrie lässt sich in der Regel finden. Für einen

ellipsenförmigen Körper (ähnlich einer Scheibe), der sich in einem senkrechten Magnetfeld befindet, kann man je nach Abhängigkeit des Parameters a , der das Verhältnis zwischen Durchmesser D zur Dicke d der Ellipse darstellt, alle Werte zwischen $0 < N < 1$ erhalten. Dabei erhält man den Wert $N \rightarrow 1$ für einen sehr großen Parameter a und $N \rightarrow 0$ für sehr kleine Parameter a . Dies ist schematisch in Abbildung 127 dargestellt.

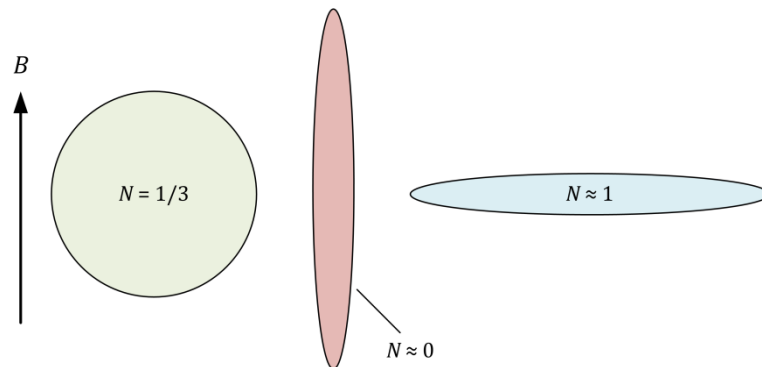


Abbildung 127. Entmagnetisierungsfaktor für eine Kugel (links), einer Ellipse parallel zum Magnetfeld (Mitte) und einer Ellipse senkrecht zum äußeren Magnetfeld (rechts).

Geht man von dem Probensystem $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ aus, so wurden Proben mit einer Stärke von $0,03 \text{ mm} < d < 0,3 \text{ mm}$ und einem Durchmesser von $2 \text{ mm} < D < 5 \text{ mm}$ für Einkristallmessungen verwendet. Dies hat zur Folge, dass man einen Parameter a von $6 < a < 166$ erhält. Damit kann man den Entmagnetisierungsfaktor berechnen und man erhält einen Wert zwischen $N_{\min} \approx 0,83$ und $N_{\max} \approx 0,99$ [295; 296]. Dies würde bedeuten, dass man bei einer derartigen Probengeometrie mit

$$B_{\text{eff}} = \frac{1}{1-N} B \quad (4.7)$$

ein effektives Magnetfeld an den Rändern von bis zu $B_{\text{eff}} = 100 \cdot B$ erhält (für $N = 0,99$).

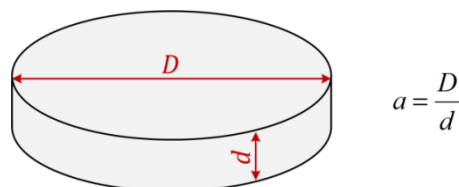


Abbildung 128. Entmagnetisierungsfaktor für eine ellipsenförmige Probe.

Da die Probenform nur in den seltensten Fällen einer Ellipse entsprach, wurde der Entmagnetisierungsfaktor experimentell bestimmt. Dazu wurden verschiedene Proben durch ein Zinnplättchen (5N) möglichst abbildungsgetreu nachgebildet. Da Zinn im supraleitenden Zustand eine Suszeptibilität von $\chi = -1$ zeigen muss, kann aus der durch die Geometrie hervorgerufene Differenz der Entmagnetisierungsfaktor bestimmt werden. Eine derartige Messung ist in Abbildung 129 dargestellt. Durch die Korrektur der Messkurve mit einem Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0,78$ erhält man eine Suszeptibilität von $\chi = -1$.

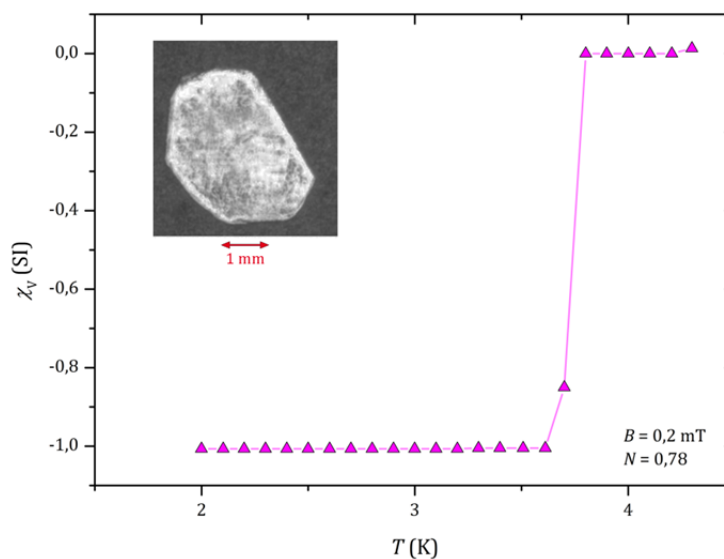


Abbildung 129. Suszeptibilitätsmessung eines Zinnplättchens (siehe Insert) in einem Magnetfeld von $B = 0,2$ mT. Es konnte ein Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0,78$ bestimmt werden.

Dabei stellte sich heraus, dass bei drei verschiedenen Probengeometrien annähernd ($\Delta N = \pm 0,04$) ein gleicher Entmagnetisierungsfaktor bestimmt werden konnte. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit der experimentell ermittelte Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0,78$ (± 5 %) für alle Messungen senkrecht der ab -Ebene im SnSe_2 -Kristall benutzt. Für Messungen mit B parallel zu der ab -Ebene wird ein Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0$ angenommen.

Für $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ wurde ebenfalls der Entmagnetisierungsfaktor nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Jedoch wurde in diesem Fall ein Bleiplättchen (6N) verwendet. Die Abmessungen der Probe liegen in der oben beschriebenen Größenordnung. Es konnte ein Entmagnetisierungsfaktor zu $N = 0,8$ (± 5 %) bestimmt werden.

4.3 Widerstandsmessungen mittels PPMS von QUANTUM DESIGN

Elektrische Widerstandsmessungen wurden in einem PPMS-9 von QUANTUM DESIGN in äußeren Magnetfeldern bis zu $B = 9$ T zwischen $T = 1,8$ K und $T = 400$ K durchgeführt. Genauere Beschreibungen des Gerätes finden sich in [297]. Für den spezifischen Widerstand wurden die Proben mit einer Vier-Punkt-Methode kontaktiert. Um den anisotropen Charakter der Schichtverbindungen bestimmen zu können, wurden elektrische Transportmessungen parallel und senkrecht zu den Schichten durchgeführt.

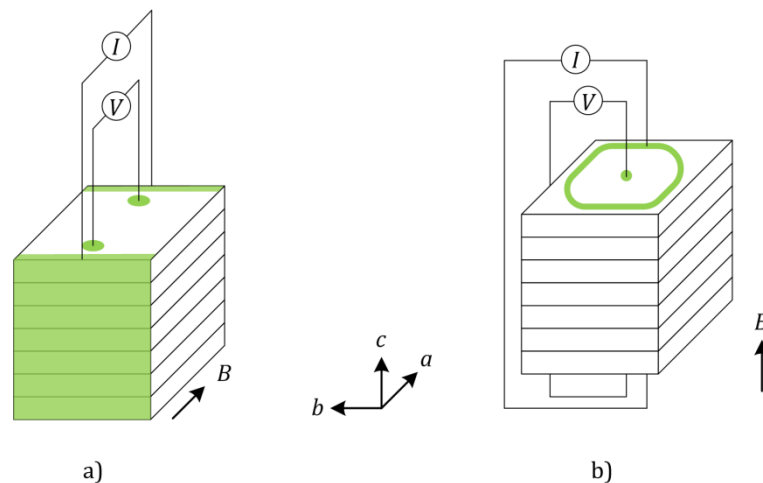


Abbildung 130. Elektrische Widerstandsmessungen mit einem äußeren Magnetfeld a) parallel zu den ab -Schichten und b) senkrecht zu den ab -Schichten.

Dabei wurden die (interkalierten) Proben (in einer Argonbox) mit Leitsilber kontaktiert. Es ist darauf zu achten, dass der Stromfluss durch die Probe stets parallel zum angelegten Magnetfeld verläuft, um einen möglichen Lorentzstrom zu verhindern. Darüber hinaus wurde im Fall der Nb-Verbindungen eine Kontaktierungsmethode nach Edwards *et al.* angewendet um den elektrischen Widerstand in c -Richtung messen zu können [226]. Bei dieser Methode werden die obersten Schichten für die Kontaktierung der Spannungs- und Stromkontakte verwendet (siehe dazu Abbildung 131). Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich jedoch diese Methode als ungeeignet heraus, da kein Stromtransport stattfinden konnte. Aus diesem Grund wurden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrischen Transportmessungen mit der in Abbildung 130 dargestellten Kontaktierung durchgeführt.

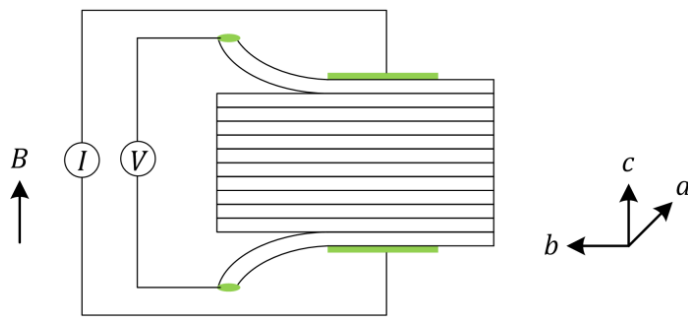


Abbildung 131. Kontaktierung mittels Leitsilber für eine Messung des elektrischen Widerstandes in c -Richtung nach Edwards *et al.* für schichtförmig aufgebaute Proben [226].

4.4 Spezifische Wärme mittels PPMS von QUANTUM DESIGN

Spezifische Wärmemessungen wurden in einem PPMS-9 von QUANTUM DESIGN in äußeren Magnetfeldern bis zu $B = 9 \text{ T}$ zwischen $T = 1,8 \text{ K}$ und $T = 400 \text{ K}$ durchgeführt. Bei diesem Gerät kommt die Relaxationsmethode zum Einsatz [298; 299]. Dazu wurde eine für Feldmessungen geeichte Plattform für die spezifische Wärme eingebaut und ein einkristallines Plättchen mittels APIEZON N aufgelegt. Aufgrund des flachen und plättchenförmigen Charakters der Probe, wird sie mit der größten Auflagefläche auf den Saphir-Chip aufgelegt. Damit ist das angelegte Magnetfeld senkrecht zu den *ab*-Schichten ausgerichtet.

4.5 REM-EDX

REM-Aufnahmen wurden mit einem XL30 FEG ESEM der Firma FEI aufgenommen. Das Gerät verfügt über einen ESEM-Modus (engl.: **E**nvironmental **S**canning **E**lectron **M**icroscope) in einer Wasserdampfumgebung. Somit kann man auch organische Materialien bzw. schlecht leitende Materialien untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Betriebsmodus jedoch nicht eingesetzt, da alle untersuchten Verbindungen eine ausreichend gute elektrische Leitfähigkeit besitzen. Alle Aufnahmen wurden somit im Hochvakuum (HiVac-Mode) aufgenommen. Für die EDX-Analysen (**E**nergiedispersive **R**öntgenspektroskopie) und EDX-Karten (Mapping) kam zur Auswertung die Software Edax Genesis der Firma AMETEK zum Einsatz.

Für REM-Aufnahmen werden die Proben mit beliebiger Orientierung auf ein Kohlenstoff-Pad geklebt. Zur Untersuchung der innenliegenden Schichten wurden die einkristallinen Plättchen mit einem Skalpell gespalten.

4.6 ICP-OES und CHNS-Analytik

Für die Bestimmung der Stöchiometrie wurde an allen Proben ICP-Analytik (engl.: **I**nductive **C**oupled **P**lasma) durchgeführt. Das von VARIAN stammende Gerät Vista MPX arbeitet mit einem Argon-Plasma und einem OES-Detektor (engl.: **O**ptical **E**mission **S**pectrometry). Der Aufschluss der Proben erfolgte mittels einer Mikrowelle in Königswasser (SnSe₂-Proben) bzw. in H₂O₂ (NbSe₂-Proben). Um nicht-spektrale Störungen

bei der Messung ausschließen zu können, wurde eine Matrixanpassung des Standards (ebenfalls mit Königswasser bzw. H_2O_2) durchgeführt [300; 301].

Für die Analytik von C, H, N und S wurde u. a. eine Elementaranalyse nach dem Prinzip der chemischen Adsorption durchgeführt. Dazu kam das Gerät Vario EL III mit WLD-Detektor (**Wärmeleitfähigkeitsdetektor**) der Firma ELEMENTAR ANALYSESYSTEME zum Einsatz. Eine spezielle Probenvorbereitung ist nicht nötig. Die Probe wird für die Analyse katalytisch verbrannt. Die entstehenden Verbrennungsgase werden nach dem GSC-Prinzip (engl.: **gas-solid-chromatography**) in Säulen getrennt und von einem Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) quantisiert.

5 Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit der schichtförmigen Dichalkogenid-Verbindung SnSe_2 und dessen Interkalation mit dem Donor-Molekül Cobaltocen. Nach den vorangegangenen Studien zweier Dissertationen [58; 24] war es das Ziel dieser Arbeit, das Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften und der Interkalationsmechanismen dieses Hybridmaterials zu erweitern. Dabei standen besonders der Interkalationsprozess und die Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus des Hybridmaterials $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ im Vordergrund. Eine wichtige Voraussetzung bei der Durchführung der Studien war es, das in unterschiedlichen polytypen Phasen vorkommende Wirtsgitter SnSe_2 gezielt mittels chemischen Transports aus den Elementen phasenrein und reproduzierbar zu synthetisieren. Besonders die Synthese des 2H- SnSe_2 Polytyps erwies sich als diffizile Aufgabe, da der Reinheitsgrad von einer Vielzahl an Kontrollparametern abhängig ist und optimale Reaktionsbedingungen nur durch zeitaufwendiges Experimentieren gefunden werden konnten. Die erhaltenen Wirtsgitter wurden mittels Röntgenbeugung strukturell charakterisiert und mit Cobaltocen interkaliert. Dabei konnte aufgeklärt werden wie der zeitliche Interkalationsverlauf von den Kontrollparametern wie Partikelgröße, Zeit und Interkalations-Temperatur abhängt. Dabei wurde der beginnende Interkalationsprozess von 2H- SnSe_2 mit Cobaltocen mittels *ex-situ* Röntgenpulverdiffraktionsstudien untersucht.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte schließlich gezeigt werden, dass der Interkalations-Mechanismus von 2H- $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ vom Wirtsgitter ausgehend, über eine Stage-2 Variante hin zu einer Stage-1 Variante abläuft. Mit Hilfe der Avrami-Gleichung wurde der zeitliche Interkalationsfortschritt mit *in-situ* Messungen aus der Literatur verglichen [109; 116]. Trotz nahezu identischen Interkalations-Bedingungen im Vergleich zu diesen früheren Studien, erweist sich in diesen Studien die Geschwindigkeit des Interkalationsprozesses von SnSe_2 um einen Faktor ≈ 40 verlangsamt [109]. Diese Diskrepanz kann durch die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden des Cobaltocen-Gehaltes begründet werden. Während die Arbeitsgruppe um O'Hare den Interkalations-Fortschritt indirekt mittels Phasenanalyse durch Röntgenbeugungsstudien quantifizierte, wurde der Gehalt an Cobaltocen im Rahmen dieser Arbeit direkt mittels der ICP-OES-Methode ermittelt [109; 116]. Die in dieser Arbeit verwendete direkte analytische Bestimmung des Interkalationsgrades x , erwies sich dabei als verlässliche Methode, da die

von Evans *et al.* eingesetzten Röntgenbeugungsstudien letztlich nur mit der Anzahl der durch Cobaltocen aufgeweiteten Schichten und dem Interkalationsgrad x korreliert. Diese Methode erwies sich als fehlerbehaftet, da auch schon bei unvollständiger Interkalation alle Schichten aufgeweitet vorliegen können. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Interkalation von 2H-SnSe₂ deutlich schneller verläuft als für die polytype Phase 18R-SnSe₂. Zudem ist die maximale Befüllung der Schichten mit Cobaltocen vom Strukturtyp des Wirtsgitters abhängig. Während man für 2H-SnSe₂{CoCp₂}_x die von der Literatur vorhergesagte Befüllung von $x = 33 \%$ erreichen kann, ist dies für 18R-SnSe₂{CoCp₂}_x nicht möglich [50]. Man erreicht nur einen Interkalationsgrad von maximal $x = 27,5 \%$.

Bei der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Supraleitung standen vorläufige Resultate der Dissertation von Robert Miller als Ausgangspunkt zur Verfügung, die auf ein mögliches Vorliegen eines paramagnetischen Meissner Effekt in SnSe₂{CoCp₂}_x hinwiesen [24]. Durch aufwendige Suszeptibilitätsmessungen in einem stationären SQUID-Magnetometer konnte jedoch gezeigt werden, dass ein signifikanter Wohllieben-Effekt in den SnSe₂{CoCp₂}_x Proben dieser Dissertation ausgeschlossen werden konnte und stattdessen ein starkes Pinning-Verhalten in Gegenwart äußerst geringer externer Magnetfelder beobachtet wurde. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Inhomogenität des Magnetfeldes in einem sich bewegendem SQUID-Magnetometer und eine unzureichende Genauigkeit beim Einstellen der Feldstärke zu Meßartefakten führen können, die fälschlicherweise als paramagnetischer Meissner Effekt gedeutet werden können. Diese Arbeit zeigt deshalb neue Wege auf, wie selbst kleinste Magnetfelder in Schrittweiten von $\Delta B = 0,001 \text{ mT}$ mit einem kommerziell erhältlichen SQUID-Magnetometer eingestellt werden können. Dazu wurde gemeinsam mit Dipl. Phys. Manuel Presnitz eine externe Stromquelle für den supraleitenden Magneten in das Hardware- und Software-Setup eines kommerziellen SQUID-Magnetometers MPMS-7 von QUANTUM DESIGN integriert [25]. Diese neue Mess-Option erhielt die Bezeichnung „TinyBee“. Mit dieser Option ist das MPMS-7 in der Lage, Magnetfelder bis zu $B = 4 \text{ mT}$ mit einer Auflösung von $\Delta B = 0,001 \text{ mT}$ reproduzierbar anzufahren. Damit wurde die Grundlage gelegt, geringste Magnetfelder möglichst exakt an eine Probe anzulegen. Dies ist insbesondere für die Untersuchung von niederdimensionalen Supraleitern mit starkem Pinning-Verhalten und sehr geringen unteren kritischen Feldern eine wichtige Voraussetzung für die präzise Charakterisierung der supraleitenden Eigenschaften.

Ein weiteres Hauptaugenmerk dieser Dissertation lag auf der Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus. Mittels Hochtemperatur-Suszeptibilitätsmessungen in Kombination mit

DTA-Analysen konnte gezeigt werden, dass die auftretende ferri-/ferromagnetische Hysterese im Hybridmaterial $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ bis zu Temperaturen von $T \approx 300$ K bestehen bleibt bevor eine Degeneration des Materials einsetzt. Diese beobachtete chemische Zersetzung betrifft jedoch weitestgehend die interkalierten CoCp_2 -Moleküle, welche oberhalb von $T \approx 500$ K in Form von metall-organischen Zersetzungsprodukten aus der Probe austreten. Mit der Zersetzung verbunden ist auch die vollständige Aufhebung der Supraleitung selbst bei tiefen Temperaturen $T < 2$ K. Somit konnte gezeigt werden, dass Supraleitung und Magnetismus in $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ koexistent auftreten und es sich nicht um ein extrinsisch induziertes Phänomen durch möglicherweise auftretende Cobalt-Cluster handelt. Zudem weist die Sättigungsmagnetisierung auf ein signifikant unterschiedliches Verhalten der beiden polytypen Phasen 2H und 18R hin. Während in 2H- $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ unabhängig vom Interkalationsgrad eine Sättigungsmagnetisierung gefunden werden konnte, ist das magnetische Verhalten von 18R- $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ stark vom Interkalationsgrad abhängig. In letzterer Verbindung ist unterhalb von $x \leq 18$ % CoCp_2 keine Sättigungsmagnetisierung zu beobachten. Erst ab einem Interkalationsgrad von $x = 18$ % steigt die Sättigungsmagnetisierung deutlich auf einen maximalen Wert von $M_s = 21 \text{ m}\mu_B/\text{f.u.}$ an. Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass das supraleitende Hybridmaterial 2H/18R- $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ über den Interkalationsgrad x gezielt in seinen strukturellen und elektronischen Eigenschaften beeinflusst werden kann und sich damit neue spannende chemische und physikalische Eigenschaften, wie die Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus ergeben.

Abschließend wurden auch noch die zur Interkalation verwendeten Cobaltocen-Einkristalle mit Hilfe von spezifischen Wärmemessungen untersucht. Dadurch konnte ein bislang unbekannter Phasenübergang gefunden werden, der möglicherweise auf einen strukturellen Übergang unterhalb von $T = 77$ K hinweist. Genauere Erkenntnisse müssen zukünftige Röntgenstruktur-Untersuchungen an CoCp_2 bei tiefen Temperaturen ergeben.

Der zweite Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Schichtverbindung NbSe_2 , die ebenfalls mit Cobaltocen interkaliert wurde. NbSe_2 zählt neben NbS_2 und TaS_2 zu den schichtförmigen Metall-Dichalkogeniden, die intrinsische Supraleitung zeigen [145]. Aus diesem Grund fand NbSe_2 in der Literatur starke Beachtung nicht zuletzt als niederdimensionales Modellsystem für Zweiband- oder Multiband-Rechnungen und zum Studium ungewöhnlicher supraleitender Phänomene wie Reentrant-Supraleitung, Peak- und Fishtail-Effekt, die von Hochtemperatursupraleitern her bekannt sind [302; 303; 154; 304; 305; 306]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien sollten dabei die

Auswirkungen des Interkalationsgrades x in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ auf dessen supraleitenden Eigenschaften analysieren. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsstudien konnte durch die Interkalation von CoCp_2 eine Aufweitung von $5,64 \text{ \AA}$ pro interkalierter Doppel-Schicht ermittelt werden. Im Gegensatz zu bereits bekannten Interkalations- und Dotierungsverbindungen von NbSe_2 war in $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ ein geringer Anstieg der supraleitenden Sprungtemperatur auf $T_c = 7,39 \text{ K}$ (relativ zum Wirtsgitter 2H-NbSe_2 mit einem T_c von $T_c = 7,15 \text{ K}$ [154]) zu verzeichnen. Zur Bestimmung der oberen kritischen Felder wurden spezifische Wärmemessungen und elektrische Transportmessungen durchgeführt. Durch die Interkalation ist ein Anstieg von B_{c2} parallel zu den Schichten von $B_{c2} = 12,3 \text{ T}$ auf $B_{c2} = 18,5 \text{ T}$ zu verzeichnen [154]. Die Veränderungen in den Kohärenzlängen und Londonschen Eindringtiefen deuten auf eine durch die Interkalation hervorgerufene Entkopplung der supraleitenden Schichten in NbSe_2 hin. Erste magnetische Studien mittels AC- und DC-Suszeptibilitätsmessungen wurden ebenfalls durchgeführt. Diese deuten auf ein ähnliches Verhalten des Flussschlauchgitters wie im Wirtsgitter NbSe_2 hin und zeigen einen charakteristischen Peak-Effekt in AC-Suszeptibilitätsmessungen. Voraussetzung für das Auftreten derartiger supraleitender Phänomene ist ein schwach pinnendes Flussschlauchgitter, wie es im Fall von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ gegeben ist. Ein vorläufiges B - T -Phasendiagramm von $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ wurde erstellt und mit dem Phasendiagramm von NbSe_2 verglichen. Sättigungsmagnetisierungen, wie sie im Fall von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ zu sehen waren, konnten trotz vergleichbarer Interkalationszeiten nicht bestimmt werden, womit Cobalt-Cluster als Ursache für die Sättigungsmagnetisierung ausgeschlossen werden können. Mit dem System $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_{0,26}$ wurde somit im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres supraleitendes Hybridmaterial untersucht, das im Gegensatz zu $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ zu den schwachpinnenden Supraleitern gehört. Durch die hohe Kristallinität der Proben ist das Probensystem $\text{NbSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$ ein idealer Kandidat für künftige systematische Strukturuntersuchungen zur Vervollständigung des Phasendiagramms. Auch die Synthese weiterer Staging-Varianten inklusive der Charakterisierung der jeweiligen supraleitenden Eigenschaften dieser Materialien könnte einen wichtigen Beitrag liefern, um den Zusammenhang zwischen Interkalationsgrad x und den auftretenden supraleitenden Eigenschaften in niederdimensionalen Hybridmaterialien besser zu verstehen.

6 Anhang

In diesem Kapitel ist eine Übersicht der synthetisierten Materialien dargestellt.

6.1 Übersicht der Syntheseparameter von SnSe_2

Probe	Polytyp	ICP	Einwaage Sn/Se (mg)	I_2 (mg)	T_1/T_2 (°C)	Transportdauer
MH1005	2H	$\text{SnSe}_{1,99}$	296,8/394,8	35,7	520/480	5 Tage
MH1061	2H	$\text{SnSe}_{1,93}$	296,7/394,8	38,4	520/480	5 Tage
MH1120	2H	$\text{SnSe}_{1,98}$	395,7/526,3	31,2	520/480	5 Tage
MH1121	2H	$\text{SnSe}_{2,03}$	395,7/526,3	32,2	520/480	5 Tage
MH1665	2H	$\text{SnSe}_{2,06}$	949,7/1263,4	161,5	550/520	21 Tage
MH1094	18R	$\text{SnSe}_{2,02}$	356,2/473,9	36,3	550/510	21 Tage
MH1182	18R	$\text{SnSe}_{2,02}$	356,2/473,9	31,0	520/450	21 Tage
MH1183	18R	$\text{SnSe}_{2,02}$	356,2/473,9	33,5	550/460	14 Tage
MH1184	18R	$\text{SnSe}_{2,03}$	356,2/473,9	36,6	550/280	28 Tage
MH1197	18R	$\text{SnSe}_{2,06}$	356,2/473,9	32,8	550/480	14 Tage
MH1198	18R	$\text{SnSe}_{2,06}$	356,3/474,0	33,6	550/480	14 Tage
MH1199	18R	$\text{SnSe}_{2,06}$	356,1/473,9	33,2	550/480	14 Tage
MH1236	18R	$\text{SnSe}_{1,97}$	356,2/473,9	32,0	600/450	14 Tage
MH1237	18R	$\text{SnSe}_{2,00}$	356,1/473,9	31,6	600/450	14 Tage
MH1292	18R	$\text{SnSe}_{2,10}$	356,1/473,8	29,5	525/380	70 Tage
MH1294	18R	$\text{SnSe}_{2,03}$	356,1/473,8	29,2	525/490	70 Tage
MH1317	18R	$\text{SnSe}_{2,04}$	712,4/947,8	39,7	525/480	28 Tage
MH1964	2H/18R		593,6/789,6	-	560/540	5 Tage
MH1965	2H/18R		593,7/789,6	-	560/540	7 Tage

Tabelle 27. Übersicht ausgewählter Ansätze von SnSe_2 und die verwendeten Syntheseparameter.

6.2 Übersicht der Interkalationsparameter von 18R-SnSe₂ mit CoCp₂

Probe	Wirtsgitter	Polytyp	ICP	Einwaage Wirt/CoCp ₂ (mg)	Lösung s- mittel	T (°C)	Interkalations- zeit
MH1112	MH1094	18R	SnSe _{1,98} {CoCp ₂ } _{0,10}	97,7/105,9	CH ₃ CN	65	4 Tage
MH1111	MH1094	18R	SnSe _{2,00} {CoCp ₂ } _{0,17}	96,5/97,1	CH ₃ CN	65	7 Tage
MH1113	MH1094	18R	SnSe _{1,97} {CoCp ₂ } _{0,23}	108,3/109,9	CH ₃ CN	65	21 Tage
MH1114	MH1094	18R	SnSe _{2,00} {CoCp ₂ } _{0,27}	101,4/105,1	CH ₃ CN	65	42 Tage
MH1142	MH1094	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,27}	87,0/100,7	CH ₃ CN	65	70 Tage
MH1143	MH1094	18R	SnSe _{2,00} {CoCp ₂ } _{0,27}	86,3/89,9	CH ₃ CN	65	105 Tage
MH1400	MH1236	18R		81,3/89,8	CH ₃ CN	65	42 Tage
MH1200	MH1182	18R	SnSe _{1,94} {CoCp ₂ } _{0,12}	88,2/92,8	<i>p</i> -Xylol	130	1 Tag
MH1201	MH1182	18R	SnSe _{1,94} {CoCp ₂ } _{0,17}	69,3/79,0	<i>p</i> -Xylol	130	7 Tage
MH1202	MH1182	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,20}	70,8/72,9	<i>p</i> -Xylol	130	21 Tage
MH1203	MH1182	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,17}	78,9/83,0	<i>p</i> -Xylol	130	42 Tage
MH1204	MH1182	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,21}	81,9/80,2	<i>p</i> -Xylol	130	70 Tage
MH1575	MH1292	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,0005}	78,7/37,4	CH ₃ CN	65	1 Stunde
MH1576	MH1292	18R	SnSe _{2,04} {CoCp ₂ } _{0,0023}	84,9/40,0	CH ₃ CN	65	2 Stunden
MH1577	MH1292	18R	SnSe _{2,10} {CoCp ₂ } _{0,0029}	80,9/40,4	CH ₃ CN	65	3 Stunden
MH1578	MH1292	18R	SnSe _{1,97} {CoCp ₂ } _{0,0027}	83,4/41,4	CH ₃ CN	65	5 Stunden
MH1404	MH1182	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,10}	80,7/189,5	CH ₃ CN	65	1 Tag
MH1403	MH1182	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,09}	81,7/185,0	CH ₃ CN	65	7 Tage
MH1304	MH1199	18R	SnSe _{1,98} {CoCp ₂ } _{0,11}	91,4/93,0	CH ₃ CN	65	11 Tage
MH1402	MH1142	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,12}	88,5/186,7	CH ₃ CN	65	14 Tage
MH1342	MH1197	18R	SnSe _{1,86} {CoCp ₂ } _{0,10}	94,4/94,4	CH ₃ CN	65	14 Tage
MH1660	MH1294	18R	SnSe _{2,00} {CoCp ₂ } _{0,13}	314,2/306,0	CH ₃ CN	65	16 Tage
MH1661	MH1294	18R	SnSe _{1,95} {CoCp ₂ } _{0,12}	216,9/219,5	CH ₃ CN	65	16 Tage
MH1343	MH1197	18R	SnSe _{1,87} {CoCp ₂ } _{0,12}	88,5/88,8	CH ₃ CN	65	21 Tage
MH1401	MH1182	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,13}	87,3/184,5	CH ₃ CN	65	21 Tage
MH1659	MH1198	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,16}	649,3/403,0	CH ₃ CN	65	28 Tage
MH1398	MH1236	18R	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,20}	80,2/181,5	CH ₃ CN	65	105 Tage
MH1397	MH1236	18R	SnSe _{2,00} {CoCp ₂ } _{0,23}	80,4/213,7	CH ₃ CN	65	140 Tage
MH1616	MH1198	18R	SnSe _{2,06} {CoCp ₂ } _{0,15}	61,9/64,3	CH ₃ CN	65	366 Tage
MH1615	MH1198	18R	SnSe _{2,06} {CoCp ₂ } _{0,16}	40,4/39,4	CH ₃ CN	65	366 Tage
MH1399	MH1236	18R	SnSe _{2,03} {CoCp ₂ } _{0,19}	85,4/219,6	CH ₃ CN	65	570 Tage
MH1396	MH1236	18R	SnSe _{2,06} {CoCp ₂ } _{0,21}	81,8/186,0	CH ₃ CN	65	570 Tage

Tabelle 28. Übersicht der Interkalationsansätze von 18R-SnSe₂ mit CoCp₂.

6.3 Übersicht der Interkalationsparameter von 2H-SnSe₂ mit CoCp₂

Probe	Wirts- gitter	Poly- -typ	ICP	Einwaage Wirt/CoCp ₂ (mg)	Lösung s- mittel	T (°C)	Inter- kalations- zeit
MH2014	MH1061	2H	SnSe _{2,14} {CoCp ₂ } _{0,02}	74,7/75,2	CH ₃ CN	75	0,02 Tage
MH2012	MH1964	2H	SnSe _{2,11} {CoCp ₂ } _{0,02}	72,0/73,1	CH ₃ CN	75	0,02 Tage
MH2017	MH1061	2H	SnSe _{2,13} {CoCp ₂ } _{0,05}	72,5/73,2	CH ₃ CN	75	0,04 Tage
MH2015	MH1061	2H	SnSe _{2,02} {CoCp ₂ } _{0,07}	76,0/75,4	CH ₃ CN	75	0,08 Tage
MH2013	MH1964	2H	SnSe _{2,02} {CoCp ₂ } _{0,08}	70,6/69,5	CH ₃ CN	75	0,08 Tage
MH1987	MH1061	2H	SnSe _{2,03} {CoCp ₂ } _{0,08}	106,6/102,3	CH ₃ CN	75	0,04 Tage
MH1986	MH1964	2H	SnSe _{2,06} {CoCp ₂ } _{0,10}	108,4/98,0	CH ₃ CN	75	0,04 Tage
MH1082	MH1005	2H	SnSe _{1,96} {CoCp ₂ } _{0,16}	119,9/128,4	CH ₃ CN	65	3 Tage
MH2093	MH1061	2H	SnSe _{1,97} {CoCp ₂ } _{0,18}	63,0/62,0	CH ₃ CN	75	0,33 Tage
MH2048	MH1964	2H	SnSe _{1,93} {CoCp ₂ } _{0,18}	60,8/96,2	CH ₃ CN	75	1 Tag
MH1205	MH1121	2H	SnSe _{1,81} {CoCp ₂ } _{0,18}	75,4/82,8	Xylol	130	1 Tag
MH2049	MH1061	2H	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,20}	59,8/95,4	CH ₃ CN	75	1 Tag
MH1083	MH1005	2H	SnSe _{2,00} {CoCp ₂ } _{0,20}	114,1/114,2	CH ₃ CN	65	7 Tage
MH2094	MH1964	2H	SnSe _{1,87} {CoCp ₂ } _{0,21}	71,0/105,1	CH ₃ CN	75	0,66 Tage
MH1206	MH1121	2H	SnSe _{1,86} {CoCp ₂ } _{0,21}	70,2/95,8	Xylol	130	7 Tage
MH1207	MH1121	2H	SnSe _{1,88} {CoCp ₂ } _{0,21}	72,8/72,3	Xylol	130	42 Tage
MH1208	MH1121	2H	SnSe _{1,90} {CoCp ₂ } _{0,22}	73,0/72,9	Xylol	130	70 Tage
MH1084	MH1005	2H	SnSe _{1,94} {CoCp ₂ } _{0,22}	109,5/111,4	CH ₃ CN	65	21 Tage
MH1085	MH1005	2H	SnSe _{1,98} {CoCp ₂ } _{0,33}	104,8/105,0	CH ₃ CN	65	42 Tage
MH1141	MH1005	2H	SnSe _{2,00} {CoCp ₂ } _{0,33}	53,2/62,2	CH ₃ CN	65	70 Tage
MH1100	MH1005	2H	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,31}	68,6/75,6	CH ₃ CN	65	105 Tage
MH1722	MH1665	2H	SnSe _{2,00} {CoCp ₂ } _{0,21}	153,6/159,7	CH ₃ CN	65	14 Tage
MH1723	MH1665	2H	SnSe _{1,98} {CoCp ₂ } _{0,19}	151,3/143,6	CH ₃ CN	65	21 Tag
MH1724	MH1665	2H	SnSe _{1,99} {CoCp ₂ } _{0,17}	101,8/142,2	CH ₃ CN	65	14 Tage
MH1725	MH1665	2H	SnSe _{2,03} {CoCp ₂ } _{0,18}	99,9/160,1	CH ₃ CN	65	21 Tage

Tabelle 29. Übersicht der Interkalationsansätze von 2H-SnSe₂ mit CoCp₂.

6.4 Übersicht der unteren kritischen Felder B_{c1} , der Londonschen Eindringtiefen λ_L und der Sättigungsmagnetisierung M_S von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$.

Proben- nummer	*Interkalations- grad x (%)	Polytyp	$B_{c1,\text{poly}}$ (2K) (mT)	$B_{c1,\parallel}$ (2K) (mT)	$B_{c1,\perp}$ (2K) (mT)	λ_{\perp} (0K) (μm)	λ_{\parallel} (0K) (nm)	M_S (2K) m μ_B /f.u.
MH1575	0,05	18R		0,10				0
MH1578	0,27	18R		0,23	0,02			0
MH1342	9,57	18R		0,15	0,80	93	40,6	0
MH1404	9,96	18R		0,05	0,07	172	75,7	0
MH1304	11,38	18R		0,5				0
MH1343	11,65	18R		0,25	1,3	66	30,8	0
MH1402	12,12	18R		0,03	0,22	573	35,2	0,17
MH1399	18,60	18R		0,07	0,96	254	28,2	21,8
MH1398	19,52	18R			0,62			21,6
MH1397	23,00	18R		0,33	0,7	63	21,7	9,76
MH1112	10,15	18R	1,75					0
MH1111	17,23	18R	1,39					0
MH1202	20,39	18R	0,38					0
MH1204	20,95	18R	0,85					1,04
MH1113	22,60	18R	0,92					-
MH1114	26,87	18R	0,91					7,16
MH1142	26,96	18R	0,71					1,84
MH1143	27,39	18R	0,42					5,66
MH1723	19,2	2H		0,97				0,18
MH2057	31,0	2H		0,17				0,43
MH1614	33,0	2H		0,06	0,15			0,37
MH2014	1,80	2H	0,15					0,78
MH2012	2,20	2H	0,05					0,16
MH2017	5,20	2H	0,03					0,32
MH2015	7,10	2H	0,10					0,39
MH2013	7,60	2H	0,09					0,57
MH1987	7,80	2H	0,27					0,17
MH1986	9,90	2H						-
MH1082	15,50	2H	0,45					2,57
MH2016	15,70	2H	0,22					0,13
MH1724	16,90	2H	0,24					0,14
MH2048	17,90	2H	0,31					0,34
MH1725	18,10	2H	0,39					1,56
MH1205	18,40	2H	0,60					0,30

* Bestimmung mittels ICP-OES

MH1083	19,70	2H	0,25	2,89
MH2049	19,70	2H	0,27	0,36
MH1206	20,80	2H	0,40	0,41
MH1722	21,10	2H	0,50	0,18
MH1084	21,60	2H	0,65	2,77
MH1208	21,80	2H	0,70	0,41
MH1100	31,00	2H	0,71	1,84
MH1085	32,90	2H	0,54	1,50
MH1141	33,20	2H	0,41	1,54

Tabelle 30. Untere kritische Felder B_{c1} und Londonschen Eindringtiefen λ_L von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$.

6.5 Übersicht der oberen kritischen Felder B_{c_2} von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$.

Proben-nummer	*Interkalations-grad x (%)	Polytyp	$B_{c2 }$ (0K) (T)	$B_{c2\perp}$ (0K) (T)	α	Quelle
MH1403	9,37	18R	19,74	0,06	346	
MH1342	9,57	18R	5,05	0,20	24,8	
MH1404	9,96	18R	2,76	0,06	47,8	
	10,0	18R	6,40	0,06	100	[24]
MH1304	11,38	18R	2,87	0,11	26,0	
MH1343	11,65	18R	4,97	0,35	14,0	
MH1402	12,12	18R	2,27	0,27	8,5	
MH1661	12,37	18R		0,02		
MH1660	12,74	18R	2,94	0,22	13,2	
MH1401	12,90	18R	2,62	0,20	13,1	
MH1616	14,70	18R	6,09	0,47	13,0	
MH1615	15,80	18R	2,37	0,33	7,1	
	16,90	18R	5,10	0,67	7,6	[24]
MH1399	18,60	18R	4,40	0,42	10,5	
	20,60	18R	2,90	0,90	3,2	[24]
MH1396	20,90	18R	6,29	0,57	11,0	
MH1397	23,00	18R	4,32	0,70	6,2	
MH1202	20,39	18R	8,06	0,49	16,0	
MH1082	15,50	2H		0,05		
MH1724	16,90	2H	9,50	0,36	26,6	
MH1725	18,10	2H	4,45	0,25	18,0	
MH1083	19,70	2H		0,22		
MH1085	32,90	2H		0,90		

Tabelle 31. Obere kritische Felder B_{c2} von $\text{SnSe}_2\{\text{CoCp}_2\}_x$.

* Bestimmung mittels ICP-OES

6.6 Übersicht der Syntheseparameter von NbSe₂

Probe	Polytyp	ICP	Einwaage Nb/Se (mg)	I ₂ (mg)	T ₁ /T ₂ (°C)	Transportdauer
JR1495	2H	NbSe _{2,04}	296,4/503,7	30,0	840/780	14 Tage
JR1496	2H	NbSe _{2,01}	296,3/503,7	45,8	840/780	26 Tage

Tabelle 32. Übersicht der in dieser Arbeit durchgeführten Ansätze von NbSe₂ und die dazugehörigen Syntheseparameter.

6.7 Übersicht der Interkalationsparameter von 2H-NbSe₂ mit CoCp₂

Probe	Wirts- gitter	Poly- typ	ICP	Einwaage Wirt/CoCp ₂ (mg)	Lösungs- mittel	T (°C)	Inter- kalations- zeit
JR1566	JR1496	2H	NbSe _{2,00} {CoCp ₂ } _{0,26}	148,9/155,6	CH ₃ CN	65	28 Tage

Tabelle 33. Übersicht des Interkalationsansatzes von 2H-NbSe₂ mit CoCp₂.

7 Verwendete Abkürzungen

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
B_{c1}	unteres kritisches Magnetfeld
B_{c2}	oberes kritisches Magnetfeld
CDW	Ladungsdichtewelle (engl.: charge density wave)
CoCp ₂	Cobaltocen
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
CVT	Chemical Vapor Transport
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EA	Elementaranalyse
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
ET	BEDT-TTF = Bisethyldithiolo-tetrathiofulvalen
fc	field cooled
HTS/HTSL	Hochtemperatursupraleiter
ICP	Inductive Coupled Plasma
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IPDS	Imaging plate diffraction system
ME	Meissner-Effekt
MPI	Max-Planck-Institut
MPMS	Magnetic Properties Measurement System
NL	Normalleitung
OES	Optical Emission Spectrometry
OFHC	Oxygen Free High Conductivity Copper
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program
PME	Paramagnetischer Meissner Effekt, Wohleben-Effekt
<i>p</i> -Xylol	para-Xylol
PPMS	Physical Properties Measurement System
SL	Supraleitung
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
T_c	supraleitende Übergangstemperatur
TIP	Temperature Independent Paramagnetism

TMD	Übergangsmetalldichalkogenide
WHHM	Theorie nach Werthamer, Helfand, Hohenberg und Maki
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	X-ray diffraction
zfc	zero field cooled

8 Literaturverzeichnis

- [1] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller & E. Corenzwit, *Phys. Rev.* **1954**, 95, 1435-1435.
- [2] J. R. Gavaler, *Applied Physics Letters* **1973**, 23, 8, 480-482.
- [3] R. P. Huebener, *Physik in unserer Zeit* **2011**, 42, 1, 14-20.
- [4] H. Rogalla & P. H. Kes, *100 Years of Superconductivity*, Taylor & Francis, **2011**.
- [5] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt & D. MacNair, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 225-226.
- [6] K. Phan, C. Fuerst & J. Fischer, *Solid State Communications* **1982**, 44, 9, 1351-1355.
- [7] M. Potter, W. Johnson & J. Fischer, *Solid State Communications* **1981**, 37, 9, 713-718.
- [8] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith & N. T. Skipper, *Nature Physics* **2005**, 1, 39-41.
- [9] R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zahurak & A. V. Makhija, *Nature* **1991**, 352, 787-788.
- [10] F. R. Gamble, F. J. DiSalvo, R. A. Klemm & T. H. Geballe, *Science* **1970**, 168, 568-570.
- [11] R. Coleman & S. Hillenius, *Physica B+C* **1981**, 105, 1-3, 428-434.
- [12] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault & K. Bechgaard, *J. Physique Lett.* **1980**, 41, 4, 95-98.
- [13] *The Physics of Organic Superconductors and Conductors*, Springer-Verlag, **2008**.
- [14] J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins & J. M. Kommers, *Inorganic Chemistry* **1990**, 29, 18, 3272-3274.
- [15] J. G. Bednorz & K. A. Müller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **1986**, 64, 189-193.

-
- [16] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang & C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 908-910.
- [17] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng & Y. Y. Xue, *Nature* **1993**, 365, 323-325.
- [18] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo & H. R. Ott, *Nature* **1993**, 363, 56-58.
- [19] N. Plakida, *High-Temperature Cuprate Superconductors*, Springer-Verlag, **2010**.
- [20] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani & J. Akimitsu, *Nature* **2001**, 410, 63-64.
- [21] R. Zhi-An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. Xiao-Li, Zheng-Cai, C. Guang-Can, D. Xiao-Li, S. Li-Ling, Z. Fang & Z. Zhong-Xian, *Chinese Physics Letters* **2008**, 25, 6, 2215.
- [22] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya & H. Hosono, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 31, 10012-10013.
- [23] P. M. Grant, *Nature* **2008**, 453, 1000-1001.
- [24] R. Miller, *Ueber die elektronische Struktur zweidimensionaler metallorganischer Hybridmaterialien kermisches Methyltrioxorhenium und $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_2$* , Dissertation, Universität Augsburg, **2008**.
- [25] M. Presnitz, M. Herzinger, E. Scheidt, W. Scherer, M. Baenitz & M. Marz, *Measurement Science and Technology* **2012**, 23, 8, 085002.
- [26] M. Presnitz, *unpublizierte Resultate*.
- [27] J. Wilson & A. Yoffe, *Advances in Physics* **1969**, 18, 73, 193-335.
- [28] A. H. Castro, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 19, 4382-4385.
- [29] P. A. Lee & G. Said, *Journal of Physics D: Applied Physics* **1968**, 1, 7, 837.
- [30] P. Lee, G. Said, R. Davis & T. Lim, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1969**, 30, 12, 2719-2729.
- [31] P. Manou, J. Kalomirois, A. Anagnostopoulos & K. Kambas, *Materials Research Bulletin* **1996**, 31, 11, 1407-1415.

- [32] B. L. Evans & R. A. Hazelwood, *Journal of Physics D: Applied Physics* **1969**, 2, 11, 1507.
- [33] Y. Bertrand, G. Leveque, C. Raisin & F. Levy, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1979**, 12, 14, 2907.
- [34] H. Köhler & C. R. Becker, *physica status solidi (b)* **1976**, 76, 1, K15-K17.
- [35] D. Mead & J. Irwin, *Solid State Communications* **1976**, 20, 9, 885-887.
- [36] C. P. Vicente, J. L. Tirado, P. E. Lippens & J. C. Jumas, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 6371-6375.
- [37] D. A. Cleary & D. R. Baer, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 112-116.
- [38] R. Sooryakumar & M. V. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 660-662.
- [39] R. Sooryakumar & M. V. Klein, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 3213-3221.
- [40] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles & J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 214-216.
- [41] H. F. Hess, R. B. Robinson & J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 64, 2711-2714.
- [42] H. Hess, *Physica C: Superconductivity* **1991**, 185-189, Part 1, 0, 259-263.
- [43] R. Lagnier, C. Ayache, J. Harbec, S. Jandl & J. Jay-Gerin, *Solid State Communications* **1983**, 48, 1, 65-68.
- [44] Y. Frongillo, M. Aubin & S. Jandl, *Canadian Journal of Physics* **1985**, 63, 11, 1405-1408.
- [45] H. Wiedemeier, G. Pultz, U. Gaur & B. Wunderlich, *Thermochimica Acta* **1981**, 43, 3, 297-303.
- [46] J. Robertson, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1979**, 12, 22, 4753.
- [47] X. He & H. Shen, *Physica B: Condensed Matter* **2012**, 407, 7, 1146-1152.
- [48] A. Ibarz, E. Ruiz & S. Alvarez, *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 11, 3422-3428.
- [49] M. B. Dines, *Science* **1975**, 188, 4194, 1210-1211.
- [50] C. A. Formstone, E. T. FitzGerald, D. O'Hare, P. A. Cox, M. Kurmoo, J. W. Hodby, D. Lillicrap & M. Goss-Custard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 501-503.

-
- [51] D. O'Hare, H. Wong, S. Hazell & J. W. Hodby, *Advanced Materials* **1992**, 4, 10, 658-660.
- [52] D. O'Hare, *Chemical Society Reviews* **1992**, 121-126.
- [53] A. Ibarz, E. Ruiz & S. Alvarez, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1893--1900.
- [54] H. Wong, J. S. O., S. Barlow & D. O'Hare, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1589-1591.
- [55] S. J. Mason, S. J. Heyes, H. V. Wong & D. O'Hare, *Inorganic Chemistry* **1995**, 34.
- [56] D. O'Hare, C. Formstone, E. Fitzgerald, P. Cox & M. Kurmoo, *Synthetic Metals* **1991**, 42, 3, 2571-2574.
- [57] H. Wong, J. S. O., S. Barlow, S. J. Mason & D. O'Hare, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 24, 5515-5521.
- [58] S. Altmannshofer, *Polytypie in supraleitenden Zinndiselenid/Cobaltocen-Interkalationsverbindungen*, Dissertation, Universität Augsburg, **2009**.
- [59] A. W. Vere, *Crystal Growth: principles and progress*, Plenum Press, **1987**.
- [60] H. J. Scheel & P. Capper, *Crystal Growth technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG, **2008**.
- [61] O. Oda, *Compound semiconductor bulk materials and characterizations*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, **2007**.
- [62] V. Bhatt, K. Gireesan & G. Pandya, *Journal of Crystal Growth* **1989**, 96, 3, 649-651.
- [63] E. Trifonova, I. Y. Yanchev, P. Manou, K. Kambas & A. N. Anagnostopoulos, *Journal of Materials Science* **1996**, 31, 3647-3649.
- [64] R. Schlaf, N. Armstrong, B. Parkinson, C. Pettenkofer & W. Jaegermann, *Surface Science* **1997**, 385, 1, 1-14.
- [65] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt & P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, **2011**.
- [66] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, **1962**.
- [67] L. Mond, C. Langer & F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, 57, 749-753.

- [68] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke & H. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, **2007**.
- [69] Holleman & Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, **1985**.
- [70] A. E. van & J. H. de, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1925**, *148*, 1, 345-350.
- [71] R. Nitsche, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1960**, *17*, 1-2, 163-165.
- [72] R. Nitsche, H. Bölsterli & M. Lichtensteiger, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, *21*, 3-4, 199-205.
- [73] G. Domingo, R. S. Itoga & C. R. Kannewurf, *Phys. Rev.* **1966**, *143*, 536-541.
- [74] M. Agarwal, P. Patel & S. Patel, *Journal of Crystal Growth* **1991**, *110*, 3, 553-558.
- [75] C. Raisin, Y. Bertrand & J. Robin, *Solid State Communications* **1977**, *24*, 4, 353-356.
- [76] F. A. S. & A. A. Balchin, *Journal of Crystal Growth* **1977**, *38*, 2, 221-232.
- [77] W. Jaegermann, F. S. Ohuchi & B. A. Parkinson, *Surface and Interface Analysis* **1988**, *12*, 5, 293-296.
- [78] F. Levy, *Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures*, D. Reidel publishing company, **1976**.
- [79] L. S. Ramsdell, *The American mineralogist* **1947**, *32*, 64-82.
- [80] B. Palosz, S. Gierlotka & F. Levy, *Acta Crystallographica Section C* **1985**, *41*, 10, 1404-1406.
- [81] B. Palosz & E. Salje, *Journal of Applied Crystallography* **1989**, *22*, 6, 622-623.
- [82] T. Minagawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **1980**, *49*, 6, 2317-2318.
- [83] G. Bergerhoff & I. D. Brown, *Crystallographic Databases*, International Union of Crystallography, **1987**.

-
- [84] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen & P. Luksch, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, 58, 3 Part 1, 364-369.
- [85] B. AXS, *Eva Vers. 6.0*.
- [86] A. L. Bail, H. Duroy & J. Fourquet, *Materials Research Bulletin* **1988**, 23, 3, 447-452.
- [87] V. Petricek, M. Dusek & L. Palatinus, *Jana2006. The crystallographic computing system..* **2006**.
- [88] A. J. Jacobson & L. F. Nazar, *Intercalation Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- [89] A. Lerf, *Intercalation compounds in layered host lattices: Supramolecular chemistry in nanodimensions*, Academic Press, **2000**.
- [90] F. Levy, *Intercalated layered Materials*, D. Reidel Publishing Company, **1979**.
- [91] T. P. Ying, X. L. Chen, G. Wang, S. F. Jin, T. T. Zhou, X. F. Lai, H. Zhang & W. Y. Wang, *Nature Scientific Reports* **2012**, 2, 426.
- [92] O. Evans & D. O. Hare, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1668-1674.
- [93] G. S. Parry, C. B. Scruby & P. M. Williams, *Philosophical Magazine* **1974**, 29, 601-612.
- [94] D. W. Bruce & D. O'Hare, *Inorganic Materials*, John Wiley & Sons Ltd., **1996**.
- [95] J. Rouxel, *Physica B+C* **1980**, 99, 1-4, 3-11.
- [96] R. Schöllhorn, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, 19, 12, 983-1003.
- [97] R. Schöllhorn, E. Sick & A. Weiss, *Zeitschrift für Naturforschung* **1973**, 28b, 168.
- [98] F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F. J. DiSalvo & T. H. Geballe, *Science* **1971**, 174, 4008, 493-497.
- [99] L. I. Denisovich & S. P. Gubin, *Russian Chemical Reviews* **1977**, 46, 1, 27.
- [100] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, **2008**.
- [101] M. Y. Antipin, R. Boese, N. Augart & G. Schmid, *Structural Chemistry* **1993**, 4, 91-101.

- [102] J. H. Ammeter & J. D. Swalen, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, 57, 2, 678-698.
- [103] C. Famiglietti & E. Baerends, *Chemical Physics* **1981**, 62, 3, 407-421.
- [104] C. Azokpota, C. Pommier, J. Berar & G. Calvarin, *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, 135, 1, 125-135.
- [105] I. B. Rabinovich, V. P. Nistratov, M. S. Sheiman & G. V. Burchalova, *J. Chem. Thermodynam.* **1978**, 10, 6, 523-536.
- [106] J. W. Edwards, G. L. Kington & R. Mason, *Trans. Faraday Soc.* **1960**, 56, 660-667.
- [107] J. H. Ammeter, N. Oswald & R. Bucher, *Helvetica Chimica Acta* **1975**, 58, 3, 671-682.
- [108] H. Eicher, *Phys. Rev. A* **1989**, 40, 1637-1639.
- [109] J. S. Evans, S. J. Price, H. Wong & D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10837-10846.
- [110] W. Rüdorff, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1940**, 45, 42.
- [111] G. R. Williams, A. M. Fogg, J. Sloan, C. Taviot-Gueho & D. O'Hare, *Dalton Transactions* **2007**, 3499-3506.
- [112] N. Daumas & A. Hérold, *C. R. Acad. Sc. Paris Série C* **1969**, 268, 373-375.
- [113] K. Leineweber, *Crystal Cracker No 189*. **2005**.
- [114] U. D. Altermatt & I. D. Brown, *Acta Crystallographica Section A* **1987**, 43, 1, 125-130.
- [115] J. Laugier & B. Bochu, *Celref 3*. **1987**.
- [116] D. O. Hare, J. S. O., A. Fogg & S. O. Brien, *Polyhedron* **2000**, 19, 297-305.
- [117] S. J. Price, J. S. O., R. J. Francis & D. O'Hare, *Advanced Materials* **1996**, 8, 7, 582-585.
- [118] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics* **1939**, 7, 12, 1103-1112.
- [119] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics* **1940**, 8, 2, 212-224.
- [120] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics* **1941**, 9, 2, 177-184.
- [121] B. V. Erofe'ev, *Doklady Akademii Nauk SSSR, Seriya A* **1946**, 52, 511.

-
- [122] J. D. HANCOCK & J. H. SHARP, *Journal of the American Ceramic Society* **1972**, 55, 2, 74-77.
- [123] C. A. Formstone, M. Kurmoo, E. T. FitzGerald, P. A. Cox & D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 51-57.
- [124] E. Mooser & W. B. Pearson, *Phys. Rev.* **1956**, 101, 492-493.
- [125] S. Asanabe, *Journal of the Physical Society of Japan* **1961**, 16, 9, 1789-1789.
- [126] R. Schlaf, O. Lang, C. Pettenkofer & W. Jaegermann, *Journal of Applied Physics* **1999**, 85, 5, 2732-2753.
- [127] S. J. Hillenius & R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **1978**, 18, 3790-3798.
- [128] A. H. Thompson, F. R. Gamble & R. F. Koehler, *Phys. Rev. B* **1972**, 5, 2811-2816.
- [129] R. H. Friend & A. D. Yoffe, *Advances in Physics* **1987**, 36, 1, 1-94.
- [130] H. K. Onnes, *Proc. R. Netherlands Acad. Arts Sci.* **1909**, 11, 168.
- [131] D. v. Delft, *Physics Today* **2008**, 61, 3, 36-42.
- [132] H. K. Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **1911**, 120b.
- [133] D. v. Delft & P. Kes, *Physics Today* **2010**, 63, 9, 38-43.
- [134] H. K. Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **1913**, 133d.
- [135] T. Ludwig, W. Schilling, U. Scherz, J. Salbeck, P. Luger, H. v. Löhneysen, H. Ibach, H. Hillmer, B. Hillebrands, M. Giesen, S. Blügel, R. K. (Ed.), R. K. (Ed.) & P. Fumagalli, *Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik: Festkörper*, De Gruyter, **2005**.
- [136] A. K. Cheetham & P. Day, *Solid State Chemistry: Compounds*, Oxford University Press, **1992**.
- [137] J. Bardeen, L. N. Cooper & J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, 106, 162-164.
- [138] J. Bardeen, L. N. Cooper & J. R. Schrieffer, *Physical Review* **1957**, 108, 1175-1205.

- [139] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert & H. K. Mao, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 4260-4263.
- [140] M. Rotter, M. Tegel & D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 107006.
- [141] W. Meissner & R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **1933**, 44, 787-788.
- [142] V. L. Ginzburg & L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1950**, 20, 1064-1082.
- [143] A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP* **1957**, 5, 1174-1182.
- [144] R. E. Schwall, G. R. Stewart & T. H. Geballe, *Journal of Low Temperature Physics* **1976**, 22, 557-567.
- [145] R. A. Klemm, *Layered Superconductors*, Oxford University Press, **2012**.
- [146] V. L. Ginzburg & D. A. Kirzhnits, *High-Temperature Superconductivity*, Consultants Bureau, **1982**.
- [147] N. R. Werthamer, E. Helfand & P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **1966**, 147, 295-302.
- [148] E. Helfand & N. R. Werthamer, *Phys. Rev.* **1966**, 147, 288-294.
- [149] K. Maki, *Physics* **1964**, 21.
- [150] E. Scheidt, *Supraleitende und magnetische Eigenschaften von Urangläsern und dem Hoch-Tc-Supraleiter YBa₂Cu₃O_{7-d}*, Dissertation, Freie Universität Berlin, **1990**.
- [151] E. Scheidt, C. Hauf, F. Reiner, G. Eickerling & W. Scherer, *Journal of Physics: Conference Series* **2011**, 273, 1, 012083.
- [152] W. Scherer, G. Eickerling, C. Hauf, M. Presnitz, E. Scheidt, V. Eyert & R. Pöttgen, *On the Interplay Between Real and Reciprocal Space Properties*, Springer Netherlands, **2012**.
- [153] B. Rohrmoser, G. Eickerling, M. Presnitz, W. Scherer, V. Eyert, R. Hoffmann, U. C. Rodewald, C. Vogt & R. Pöttgen, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 30, 9356-9365.
- [154] M. Zehetmayer & H. W. Weber, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 014524.
- [155] P. Trey, S. Gygax & J. Jan, *Journal of Low Temperature Physics* **1973**, 11, 3-4, 421-434.

-
- [156] C. Buzea & T. Yamashita, *Superconductor Science and Technology* **2001**, 14, 11, R115.
- [157] C. Panagopoulos, B. D. Rainford, T. Xiang, C. A. Scott, M. Kambara & I. H. Inoue, **2001**.
- [158] E. Morosan, L. Li, N. P. Ong & R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 104505.
- [159] M. Bendele, S. Weyeneth, R. Puzniak, A. Maisuradze, E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin, H. Luetkens, S. Katrych, A. Wisniewski, R. Khasanov & H. Keller, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 224520.
- [160] X. D. Zhu, J. C. Lu, Y. P. Sun, L. Pi, Z. Qu, L. S. Ling, Z. R. Yang & Y. H. Zhang, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, 22, 50, 505704.
- [161] R. C. Morris & R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **1973**, 7, 991-1001.
- [162] D. E. Prober, M. R. Beasley & R. E. Schwall, *Phys. Rev. B* **1977**, 15, 5245-5261.
- [163] K. A. Müller, M. Takashige & J. G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 1143-1146.
- [164] R. V. Coleman, G. K. Eisman, S. J. Hillenius, A. T. Mitchell & J. L. Vicent, *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 125-139.
- [165] C. Chun, G. Zheng, J. L. Vincent & I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 4915-4920.
- [166] J. Brooks, S. Uji, A. Aoki, T. Terashima, M. Tokumoto, N. Kinoshita, Y. Tanaka & H. Anzai, *Synthetic Metals* **1995**, 70, 1-3, 839-840.
- [167] G. Saito, H. Yamochi, T. Nakamura, T. Komatsu, T. Ishiguro, Y. Nogami, Y. Ito, H. Mori, K. Oshima, M. Nakashima, S. Uchida, H. Takagi, S. Kagoshima & T. Osada, *Synthetic Metals* **1991**, 42, 1-2, 1993-1998.
- [168] T. Kawamoto, T. Mori, Y. Takahide, T. Terashima, S. Uji, T. Shirahata & T. Imakubo, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 014504.
- [169] S. Uji, C. Terakura, T. Terashima, Y. Okano & R. Kato, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 214517.
- [170] M. T. Vieyra-Eusebio & A. Rojas, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, 56, 12, 5008-5018.
- [171] J. S. Miller, A. J. Epstein & W. M. Reiff, *Chemical Reviews* **1988**, 88, 1, 201-220.

- [172] P. Svedlindh, K. Niskanen, P. Norling, P. Nordblad, L. Lundgren, B. Lönnberg & T. Lundström, *Physica C* **1989**, 162-164, 1365-1366.
- [173] W. Braunisch, N. Knauf, V. Kataev, S. Neuhausen, A. Grütz, A. Kock, B. Roden, D. Khomskii & D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1908-1911.
- [174] N. Knauf, W. Braunisch, G. Bauer, A. Kock, A. Becket, B. Freitag, V. Kataev, B. Roden & D. Khomskii, *Physica B* **1994**, 194-196.
- [175] Z. Drzazga, J. Szade, R. Szymczak, H. Szymczak, G. Bauer, W. Braunisch & D. Wohlleben, *Magnetics, IEEE Transactions on* **1994**, 30, 2, 1166-1168.
- [176] M. Sigrist, *Reviews Of Modern Physics* **1995**, 67, 503-513.
- [177] J. Koetzler, M. Baumann & N. Knauf, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 1215-1218.
- [178] J. Magnusson, M. Björnander, L. Pust, P. Svedlindh, P. Nordblad & T. Lundström, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 7675-7681.
- [179] J. Magnusson, P. Nordblad & P. Svedlindh, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 10929-10935.
- [180] J. Magnusson, E. Papadopoulou, P. Svedlindh & P. Nordblad, *Physica C: Superconductivity* **1998**, 297, 3-4, 317-325.
- [181] E. Papadopoulou, P. Nordblad, P. Svedlindh, R. Schöneberger & R. Gross, *Physica C: Superconductivity* **1999**, 317-318, 0, 637-639.
- [182] E. L. Papadopoulou, P. Svedlindh & P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 144524.
- [183] S. Riedling, G. Bräuchle, R. Lucht, K. Röhberg, H. v. Löhneysen, H. Claus, A. Erb & G. Müller-Vogt, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 13283-13286.
- [184] S. Glenis, G. Choi, C. Lin, T. Mihalisin & X. Wang, *Journal of Applied Physics* **1996**, 79, 8, 5873-5875.
- [185] W. Ortiz, P. Lisboa-Filho, W. Passos & F. Araújo-Moreira, *Physica C: Superconductivity* **2001**, 361, 4, 267-273.
- [186] F. Dias, P. Pureur, P. R. Jr. & X. Obradors, *Physica C: Superconductivity* **2004**, 408-410, 0, 653-654.

-
- [187] F. T. Dias, P. Pureur, P. Rodrigues & X. Obradors, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 224519.
- [188] F. Dias, V. Vieira, M. d. Almeida, A. Falck, P. Pureur, J. P. Jr. & X. Obradors, *Physica C: Superconductivity* **2010**, 470, 111-112.
- [189] M. D. Lan, J. Z. Liu & R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 12989-12993.
- [190] W. Lee, Y. Huang, S. Lu, K. Chen & P. Wu, *Solid State Communications* **1990**, 74, 2, 97-100.
- [191] Y. T. Xing, W. Y. Z. & Q. G. W., *Acta Metallurgica Sinica* **2002**, 15, 3, 295-298.
- [192] W. Braunisch, N. Knauf, G. Bauer, A. Kock, A. Becker, B. Freitag, A. Grütz, V. Kataev, S. Neuhausen, B. Roden, D. Khomskii, D. Wohlleben, J. Bock & E. Preisler, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 4030-4044.
- [193] M. Minhaj, D. J. Thompson, L. Wenger & J. Chen, *Physica C: Superconductivity* **1994**, 235-240, Part 4, 0, 2519-2520.
- [194] D. J. Thompson, M. S. M., L. E. Wenger & J. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 529-532.
- [195] P. Kostic, B. Veal, A. P. Paulikas, U. Welp, V. R. Todt, C. Gu, U. Geiser, J. M. Williams, K. D. Carlson & R. A. Klemm, *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 791-801.
- [196] D. J. Thompson, L. E. Wenger & J. T. Chen, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 16096-16100.
- [197] D. J. Thompson, L. E. Wenger & J. T. Chen, *Journal of Low Temperature Physics* **1996**, 105, 509-514.
- [198] L. Pust, L. E. Wenger & M. R. Koblishka, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 14191-14194.
- [199] H. T. Kim, H. Minami, W. Schmidbauer, J. W. Hodby, A. Iyo, F. Iga & H. Uwe, *Journal of Low Temperature Physics* **1996**, 105, 557-562.
- [200] H. Tang, Y. Z. Wang, Z. Q. Yang, C. Zhang, L. Hua, X. D. Su, D. C. Zeng, G. W. Qiao, F. R. de, S. H. Zhou & H. T. Peng, *Journal of Applied Physics* **1997**, 81, 8, 4256-4258.
- [201] G. S. Okram, D. T. Adroja, B. D. Padalia, O. Prakash & P. A. J., *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, 9, 38, L525.
- [202] A. K. Geim, S. V. Dubonos, J. G. S., M. Henini & J. C. Maan, *Nature* **1998**, 396, 144-146.

- [203] F. Chou, D. Johnston, S. Cheong & P. Canfield, *Physica C: Superconductivity* **1993**, 216, 1-2, 66-76.
- [204] H. Sözeri, L. Dorosinskii, U. Topal & İ. Ercan, *Physica C: Superconductivity* **2004**, 408-410, 0, 109-110.
- [205] S. Chu, A. J. Schwartz, T. B. Massalski & D. E. Laughlin, *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 11, 111903.
- [206] P. D. Kulkarni, S. S. Banerjee, C. V. Tomy, G. Balakrishnan, D. M. Paul, S. Ramakrishnan & A. K. Grover, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 014501.
- [207] M. Naito & S. Tanaka, *Journal of the Physical Society of Japan* **1982**, 51, 1, 219-227.
- [208] L. j. Li, Z. a. Xu, J. q. Shen, L. m. Qiu & Z. h. Gan, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, 17, 3, 493.
- [209] S. Banerjee, N. Patil, K. Ghosh, S. Saha, G. Menon, S. Ramakrishnan, A. Grover, P. Mishra, T. Rao, G. Ravikumar, V. Sahni, C. Tomy, G. Balakrishnan, D. Paul & S. Bhattacharya, *Physica B: Condensed Matter* **1997**, 237-238, 315-317.
- [210] D. E. Moncton, J. D. Axe & F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. B* **1977**, 16, 801-819.
- [211] B. Giambattista, A. Johnson, R. V. Coleman, B. Drake & P. K. Hansma, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 2741-2744.
- [212] C. Berthier, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1978**, 11, 4, 797.
- [213] C. Du, W. J. Lin, Y. Su, B. K. Tanner, P. D. Hatton, D. Casa, B. Keimer, J. P. Hill, C. S. Oglesby & H. Hohl, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2000**, 12, 25, 5361.
- [214] I. Naik, *AIP Conference Proceedings* **2011**, 1349, 1, 883-884.
- [215] N. J. Doran, D. Titterton, B. Ricco, M. Schreiber & G. Wexler, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1978**, 11, 4, 699.
- [216] T. M. Rice & G. K. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35, 120-123.
- [217] G. Spiering, E. Revolinsky & D. Beerntsen, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1966**, 27, 3, 535-541.

[218] J. Reiners, *Synthese und Charakterisierung der Dichalkogenide TaS₂, NbSe₂ und deren Interkalate mit Cobaltocen*, Diplomarbeit, **2010**.

[219] S. F. Meyer, R. E. Howard, G. R. Stewart, J. V. Acrivos & T. H. Geballe, *The Journal of Chemical Physics* **1975**, 62, 11, 4411-4419.

[220] W. Z. Hu, G. T. Wang, R. Hu, C. Petrovic, E. Morosan, R. J. Cava, Z. Fang & N. L. Wang, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 085120.

[221] M. Iavarone, G. Karapetrov, R. D. Capua, A. E. Koshelev, D. Rosenmann, H. Claus, W. K. Kwok, T. Nishizaki & N. Kobayashi, *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, 150, 5, 052073.

[222] M. Kars, A. Gómez-Herrero, A. Rebbah & L. Otero-Díaz, *Materials Research Bulletin* **2009**, 44, 7, 1601-1607.

[223] I. Naik & A. Rastogi, *Physica B: Condensed Matter* **2010**, 405, 3, 955-957.

[224] F. Weber, J. Castellán, S. Rosenkranz, R. Osborn, D. Rosenmann & M. Iavarone, *Journal of Physics: Conference Series* **2010**, 200, 1, 012224.

[225] Y. Koh, Y. Kim, W. Jung, G. Han, S. Park, C. Leem, C. Kim, D. Song, W. Kyung, H. Choi, L. Yang, C. He, F. Chen, D. Feng & C. Kim, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2011**, 72, 5, 565-567.

[226] J. Edwards & R. Frindt, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1971**, 32, 9, 2217-2221.

[227] I. Naik & A. Rastogi, *Pramana* **2011**, 76, 957-963.

[228] M. Ikebe, K. Katagiri, K. Noto & Y. Muto, *Physica B+C* **1980**, 99, 1-4, 209-214.

[229] M. Iavarone, R. D. Capua, G. Karapetrov, A. E. Koshelev, D. Rosenmann, H. Claus, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, T. Nishizaki & N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 174518.

[230] S. J. Hillenius & R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **1979**, 20, 4569-4576.

[231] B. J. Dalrymple & D. E. Prober, *Journal of Low Temperature Physics* **1984**, 56, 545-574.

- [232] N. Toyota, H. Nakatsuji, K. Noto, A. Hoshi, N. Kobayashi, Y. Muto & Y. Onodera, *Journal of Low Temperature Physics* **1976**, 25, 485-499.
- [233] J. Bartolome, E. Bartolome, V. V. Eremenko, V. V. Ibulaev, V. A. Sirenko & Y. T. Petrusenko, *Low Temperature Physics* **2008**, 34, 8, 642-644.
- [234] V. V. Eremenko, V. V. Ibulaev, V. A. Sirenko, M. Y. Shvedun, L. M. Kulikov, Y. T. Petrusenko, V. M. Borisenko, A. N. Astakhov & D. Y. Barankov, *Low Temperature Physics* **2009**, 35, 5, 430-433.
- [235] V. V. Eremenko, V. V. Ibulaev, V. A. Sirenko & M. Y. Shvedun, *Low Temperature Physics* **2009**, 35, 2, 166-168.
- [236] D. Einzel, *Journal of Low Temperature Physics* **2003**, 130, 493-508.
- [237] B. Mühlschlegel, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1959**, 155, 313-327.
- [238] A. K. Saxena, *High-Temperature Superconductors*, Springer Verlag, **2012**.
- [239] K. E. Wagner, E. Morosan, Y. S. Hor, J. Tao, Y. Zhu, T. Sanders, T. M. McQueen, H. W. Zandbergen, A. J. Williams, D. V. West & R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 104520.
- [240] Y. Jing, S. Lei, W. Yue, X. Zhi-Li & W. Hai-Hu, *Chinese Physics B* **2008**, 17, 6, 2229.
- [241] J. Lin, Y. S. Hsieh, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, Y. Parsons & H. D. Yang, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 220507.
- [242] F. Bouquet, Y. Wang, R. A. Fisher, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, A. Junod & N. E. Phillips, *EPL (Europhysics Letters)* **2001**, 56, 6, 856.
- [243] T. Tamegai, Y. Nakajima, T. Nakagawa, G. J. Li & H. Harima, *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, 150, 5, 052264.
- [244] C. L. Huang, J. Lin, Y. T. Chang, C. P. Sun, H. Y. Shen, C. C. Chou, H. Berger, T. K. Lee & H. D. Yang, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 212504.
- [245] K. Ghosh, S. Ramakrishnan, A. K. Grover, G. I. Menon, G. Chandra, T. V. Chandrasekhar, G. Ravikumar, P. K. Mishra, V. C. Sahni, C. V. Tomy, G. Balakrishnan, D. M. Paul & S. Bhattacharya, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 4600-4603.

-
- [246] T. Giamarchi & S. Bhattacharya, *Vortex Phases*, Springer Berlin Heidelberg, **2002**.
- [247] W. Henderson, E. Y. Andrei, M. J. Higgins & S. Bhattacharya, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 2077-2080.
- [248] M. Baenitz, *Untersuchung supraleitender Eigenschaften binärer und ternärer alkalimetall (K, Rb, Cs)- und Ba-dotierter Fullerene mit Hilfe der Wechselfeldsuszeptibilitätsmethode*, Dissertation, Freie Universität Berlin, **1995**.
- [249] R. B. Goldfarb, M. Leiental & C. A. Thompson, *Alternating-Field Susceptometry and magnetic susceptibility of superconductors*, Plenum Press, **1992**.
- [250] F. Gömöry, *Superconductor Science and Technology* **1997**, 10, 8, 523.
- [251] W. Buckel & R. Kleiner, *Supraleitung*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG, **2004**.
- [252] M. Tachiki & S. Takahashi, *Solid State Communications* **1989**, 70, 3, 291-295.
- [253] A. Schilling, R. A. Fisher, N. E. Phillips, U. Welp, D. Dasgupta, W. K. Kwok & G. W. Crabtree, *Nature* **1996**, 382, 791-793.
- [254] E. Zeldov, D. Majer, M. Konczykowski, V. B. Geshkenbein, V. M. Vinokur & H. Shtrikman, *Nature* **1995**, 395, 373-376.
- [255] D. S. Fisher, M. P. A. & D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 130-159.
- [256] R. N. Bhattacharya, P. N. Barnes, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, Y. M. Chen, D. K. Christen, S. Cook, D. K. Finnemore, D. Kumar, F. A. List, V. A. Maroni, P. M. Martin, K. Matsumoto, M. P. Paranthaman, Ö. Polat, V. Selvamanickam, J. W. Sinclair, J. R. Thompson, C. V. Varanasi, R. H. Wilke, J. Wu & J. Zhao, *High Temperature Superconductors*, WILEY-VCH Verlag, **2010**.
- [257] S. S. Banerjee, N. G. Patil, S. Ramakrishnan, A. K. Grover, S. Bhattacharya, P. K. Mishra, G. Ravikumar, T. V. Chandrasekhar, V. C. Sahni, M. J. Higgins, C. V. Tomy, G. Balakrishnan & D. M. Paul, *EPL (Europhysics Letters)* **1998**, 44, 1, 91.
- [258] J. Shi, X. S. Ling, R. Liang, D. A. Bonn & W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, R12593--R12596.
- [259] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 250-253.

- [260] S. S. Banerjee, S. Ramakrishnan, A. K. Grover, G. Ravikumar, P. K. Mishra, V. C. Sahni, C. V. Tomy, G. Balakrishnan, D. M. Paul, P. L. Gammel, D. J. Bishop, E. Bucher, M. J. Higgins & S. Bhattacharya, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 11838-11845.
- [261] C. Tomy, D. Pal, S. Banerjee, S. Ramakrishnan, A. Grover, S. Bhattacharya, M. Higgins, G. Balakrishnan & M. Paul, *Pramana* **2002**, 58, 925-935.
- [262] P. Zhang, S. Y. Ding, X. F. Wu, L. Qiu, Z. H. Wang, C. Ren, S. A. Aruna, X. X. Yao & J. Shi, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 5374-5377.
- [263] S. Ramakrishnan, K. Ghosh, A. Grover, G. I. Menon, T. C. Rao, G. Ravikumar, P. Mishra, V. Sahni, C. Tomy, G. Balakrishnan, D. M. Paul & S. Bhattacharya, *Physica C: Superconductivity* **1996**, 256, 1-2, 119-141.
- [264] J. Kierfeld & V. Vinokur, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, R14928 - R14931.
- [265] S. Banerjee, S. Saha, N. Patil, S. Ramakrishnan, A. Grover, S. Bhattacharya, G. Ravikumar, P. Mishra, T. Rao, V. Sahni, C. Tomy, G. Balakrishnan, D. M. Paul & M. Higgins, *Physica C: Superconductivity* **1998**, 308, 1-2, 25-32.
- [266] M. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 1415-1418.
- [267] Y. Paltiel, E. Zeldov, Y. Myasoedov, M. L. Rappaport, G. Jung, S. Bhattacharya, M. J. Higgins, Z. L. Xiao, E. Y. Andrei, P. L. Gammel & D. J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3712-3715.
- [268] J. Kierfeld, *Topological Order and Glassy Properties of Flux Line Lattices in Disordered Superconductors*, Dissertation, Universität zu Köln, **1997**.
- [269] M. Marchevsky, M. J. Higgins & S. Bhattacharya, *Nature* **2001**, 409, 591-594.
- [270] D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 1973-1976.
- [271] S. Bhattacharya & M. J. Higgins, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 2617-2620.
- [272] M. J. Higgins & S. Bhattacharya, *Physica C: Superconductivity* **1996**, 257, 3-4, 232-254.
- [273] E. Brèzin, D. R. Nelson & A. Thiaville, *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 7124-7132.
- [274] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, Dover Publications, **2004**.

-
- [275] A. Houghton, R. A. Pelcovits & A. Sudbo, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 6763-6770.
- [276] S. S. Banerjee, N. G. Patil, S. Ramakrishnan, A. K. Grover, S. Bhattacharya, P. K. Mishra, G. Ravikumar, T. V. Chandrasekhar, V. C. Sahni, M. J. Higgins, C. V. Tomy, G. Balakrishnan & D. M. Paul, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 6043-6046.
- [277] S. S. Banerjee, N. G. Patil, S. Saha, S. Ramakrishnan, A. K. Grover, S. Bhattacharya, G. Ravikumar, P. K. Mishra, T. V. Chandrasekhar, V. C. Sahni, M. J. Higgins, E. Yamamoto, Y. Haga, M. Hedo, Y. Inada & Y. Onuki, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 995-999.
- [278] P. L. Gammel, U. Yaron, A. P. Ramirez, D. J. Bishop, A. M. Chang, R. Ruel, L. N. Pfeiffer, E. Bucher, G. D'Anna, D. A. Huse, K. Mortensen, M. R. Eskildsen & P. H. Kes, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 833-836.
- [279] B. Pümpin, H. Keller, W. Kündig, W. Odermatt, I. M. Savic, J. W. Schneider, H. Simmler, P. Zimmermann, E. Kaldis, S. Rusiecki, Y. Maeno & C. Rossel, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 8019-8029.
- [280] H. Ihara, A. Iyo, K. Tanaka, K. Tokiwa, K. Ishida, N. Terada, M. Tokumoto, Y. Sekita, T. Tsukamoto, T. Watanabe & M. Umeda, *Physica C: Superconductivity* **1997**, 282-287, Part 4, 1973-1974.
- [281] Bruker, *SAINT Vers. 7.68A - Bruker AXS*. **2005-2011**.
- [282] Bruker, *SADABS Vers. 2008/1 - Bruker AXS area detector scaling and absorption correction*. **2008**.
- [283] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori & M. Camalli, *Journal of Applied Crystallography* **1994**, 27, 3, 435-436.
- [284] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, 64, 1, 112-122.
- [285] Herrmann & Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry: Literature, Laboratory Techniques and Common Starting Materials*, Georg Thieme Verlag, **1996**.
- [286] Herrmann & Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry: Transition Metals Part 2*, Georg Thieme Verlag, **1997**.

- [287] E. König, R. Schnakig, S. Kremer, B. Kanellakopulos & R. Klenze, *Chemical Physics* **1978**, 27, 3, 331-344.
- [288] Bruker, *TWINABS Vers. 2008/4 - Bruker AXS scaling for twinned crystals*. **2008**.
- [289] Quantum-Design, *MPMS MultiVu Application, Revision 1.60, Build 081*. **2011**.
- [290] Quantum-Design, *Hardware & Software Reference Manuals MPMS XL*. **1995**.
- [291] Quantum-Design, *Fluxgate Magnetometer*.
- [292] K. G. Vandervoort, G. Griffith, H. Claus & G. W. Crabtree, *Review of Scientific Instruments* **1991**, 62, 9, 2271-2275.
- [293] C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick & R. Prozorov, *Superconductivity*, Academic Press, **2007**.
- [294] D. Chen, J. Brug & R. Goldfarb, *IEEE Transactions on Magnetics* **1991**, 27, 4, 3601-3619.
- [295] J. A. Osborn, *Phys. Rev.* **1945**, 67, 351-357.
- [296] M. N. Kunchur & S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 2916-2921.
- [297] R. Miller, *Design der elektronischen Struktur von polymeren metallorganischen Oxiden*, Diplomarbeit, Universität Augsburg, **2005**.
- [298] R. Bachmann, J. F. J., T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. Thomas & R. B. Zubeck, *Review of Scientific Instruments* **1972**, 43, 2, 205-214.
- [299] J. S. Hwang, K. J. Lin & C. Tien, *Review of Scientific Instruments* **1997**, 68, 1, 94-101.
- [300] M. Thompson, M. H. Ramsey & B. J. Coles, *Analyst* **1982**, 107, 1286-1288.
- [301] P. Schramel & J. Ovcár-Pavlu, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1979**, 298, 28-31.
- [302] S. Mohan, J. Sinha, S. S. Banerjee & Y. Myasoedov, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 027003.

[303] S. Banerjee, J. Sinha, S. Mohan, A. Sood, S. Ramakrishnan & A. Grover, *Physica C: Superconductivity* **2010**, 470, 830-831.

[304] G. I. Menon, G. Ravikumar, M. J. Higgins & S. Bhattacharya, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 064515.

[305] J. Lee, H. Wang, M. Dreyer, H. Berger & B. I. Barker, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 060515.

[306] L. Chen, J. Zuo, Y. Lu & H. Huang, *Physica C: Superconductivity* **2011**, 471, 23–24, 1591-1594.

Danksagung

Ich möchte mich im Folgenden bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer für die Möglichkeit bedanken, die vorliegende Dissertation am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaft (CPM) der Universität Augsburg erstellen zu können. Auf seine wissenschaftliche Betreuung und Hilfsbereitschaft konnte ich mich stets verlassen.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt für die hervorragende Unterstützung, die angenehme Zusammenarbeit und die stets hilfreichen Diskussionen.

Bei meinen Kollegen Herrn Dr. Florian Reiner und Christian Gold bedanke ich mich für eine sehr nette und freundschaftlich geprägte Zeit im Büro. Das sehr kollegiale und hilfsbereite Verhältnis untereinander hat vieles sehr erleichtert.

Bei Manuel Presnitz bedanke ich mich für die angenehme und konstruktive Zusammenarbeit im TinyBee-Projekt. Darüber hinaus war er bei vielen Software-Fragen ein äußerst kompetenter und hilfsbereiter Ansprechpartner.

Bei Dr. Georg Eickerling, Christoph Hauf und Andreas Fischer bedanke ich mich für die Unterstützung und Einarbeitung in die Röntgendiffraktometrie.

Frau Andrea Mohs danke ich für die gute Zusammenarbeit in den vergangenen Jahren und Durchführung zahlreiche ICP- und Elementar-Analysen.

Für sein großes Engagement bei der Kontaktierung unzähliger Proben für Widerstands- und spez. Wärmemessungen möchte ich mich bei Herrn Willi Tratz bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Hilbert v. Löhneysen und Dr. Michael Marz möchte ich mich für die Bereitstellung des stationären SQUID-Magnetometers bedanken. Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Michael Baenitz am MPI in Dresden für die Durchführung von Widerstands-, AC-Suszeptibilitäts- und spezifischen Wärmemessungen für das NbSe₂-Projekt. Bei Dr. Franz

Mayr bedanke ich mich für die Durchführung verschiedener Suszeptibilitätsmessungen und den hervorragenden fachlichen Austausch.

Herrn Prof. Dr. Klaus Ruhland und Herrn Prof. Dr. Leo van Wüllen danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und Durchführung verschiedener NMR-Messungen.

Ich bedanke mich auch bei den technischen Angestellten des Lehrstuhls, Frau Michaela Rackl, Martina Falb und Charlotte Rödde für die gute Zusammenarbeit. Besonders auch bei Dipl.-Ing. Oliver Kohler für die Unterstützung bei Computerfragen.

Bei allen jetzigen und ehemaligen Doktoranden, Diplom-, Bachelor- und Masterstudenten bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und das hervorragende Arbeitsklima: Frau Dr. Sandra Altmannshofer, Herrn Dr. Robert Miller, Herrn Dr. Andreas Brück, Herrn Dr. Andreas Obenhuber, Herrn Dr. José Enrique Barquera-Lozada, Frau Jasmin Reiners, Frau Petra Meixner, Frau Verena Herz, Herrn Dominik Schmitz, Herrn Christian Schneider, Herrn Stefan Jantz, Herrn Martin Uffinger und Herrn Kilian Batke.

Ein besonderer Dank gilt unserer Sekretärin Frau Ursula Fischer für die zuverlässige und prompte Erledigung aller administrativen Aufgaben.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern Sieglinde und Max Herzinger, die mir dieses Studium ermöglicht haben und meiner Frau Heidi, die mich in dieser Zeit stets unterstützt und ermutigt hat.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Michael Herzinger

Geburtsdatum: 06.06.1980

Geburtsort: Bobingen bei Augsburg

Schulbildung

1986-1990 Löweneck-Volksschule Augsburg

1990-1992 Viktor-von-Scheffel-Schule Langerringen

1992-1996 Realschulabschluss an der Leonhard-Wagner-Realschule Schwabmünchen

1999-2002 Abitur am Bayernkolleg Augsburg

Zivildienst

2003 Zivildienst als Rettungssanitäter beim Bayerischen Roten Kreuz

Berufsausbildung

1996-1999 Ausbildung zum Chemielaborant bei der Hoechst-Trevira GmbH in Bobingen

Studium

- 2003-2008 Studium der Physik an der Universität Augsburg
- Dez. 2008 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften der Universität Augsburg bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer mit dem Thema „*Synthese und Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von interkalierten Zinndichalkogeniden*“.
- 2009-2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer an der Universität Augsburg.
- 2009-2013 Promotion am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer an der Universität Augsburg.